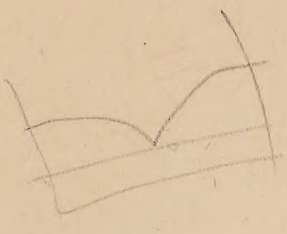
UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. Sa.45 v.20
Accession no. 52,885

LIBRARY
UNIVERSITY



LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Begründet von **Prof. Dr. F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Dr. H. Bauer-Stuttgart, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Freiburg (Schweiz), Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Dr. S. M. Jörgensen-Kopenhagen, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Clausthal, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Dr. G. Rudorf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Dr. F. Weigert-Berlin, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ,** Breslau.

XX. BAND.

MIT 27 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1914.

LIBRARY
UNIV OF MAINE

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

St. Cannizzaro †, Professor der Chemie an der Universität zu Palermo: Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung von Prof. Dr. B. Lino Vanzetti, Padua und Dr. Max Speter, Berlin-Friedenau 1

Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums. Von Privatdozent Dr. Georg Grube in Dresden. Mit 11 Abbildungen 167

Analytische Chemie des Methylalkohols. Von Dr. Hugo Bauer, Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Mit 7 Abbildungen 279

Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen. Von Prof. Dr. Tad. Estreicher in Freiburg (Schweiz). Mit 6 Abbildungen 353

Die chemische Technologie des Vanadins. Von Dr. Gustav Fester in Breslau. Mit 3 Abbildungen 417

52 8855

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/sammlungchemisch0020vari

St. Cannizzaro †,
Professor der Chemie an der Universität zu Palermo:

Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen[1]).

Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung

Von

Prof. Dr. **B. Lino Vanzetti**, Padua u. Dr. **Max Speter**, Berlin-Friedenau.

Einleitung der Herausgeber.

Seinen berühmten „Abriß eines Lehrganges der theoretischen Chemie“ (1858) beginnt Stanislao Cannizzaro mit den Worten: „Meiner Ansicht nach haben die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte der Wissenschaft die Hypothese von Avogadro, Ampère und Dumas über die gleichartige Beschaffenheit der Körper im Gaszustande bestätigt“, und er fügt sofort danach hinzu: „Um meine Schüler zu derselben Ueberzeugung zu führen, habe ich sie denselben Weg einschlagen lassen, auf welchem ich zu ihr gelangt bin, nämlich den der historischen Untersuchung der chemischen Theorien.“ Diese Worte lassen ohne weiteres den Zweck seiner Mitteilung erkennen und legen Zeugnis ab von seiner beständigen Sorge, seinen Schülern die Art deutlich klarzulegen, wie der chemische Gedanke der Atomtheorie allmählich zur Reife gedieh. Bei Cannizzaro ergänzt der Lehrer den Philosophen; er befaßte sich mit dem schweren und verwickelten Problem nicht nur zur Selbstbelehrung und aus Liebe zur Wissenschaft allein, vielmehr fühlte er hauptsächlich das Bedürfnis und die Pflicht, den Jungen den Weg zu erleichtern, in dem Bewußtsein, daß dies der Wissenschaft viel mehr nützen werde als irgend eine gute experimentelle Tat. Uebrigens liegt Cannizzaros geistige Stärke auf dem Gebiete der Interpretation, und er war darum (von seinen ausgezeichneten Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie abgesehen) weniger ein experimenteller Forscher als

[1]) Erschienen in der Gazzetta chimica italiana I (1871), S. 1—33, 213—230, 293—314, 389—398, 567—586, 629—683.

ein genialer Handhaber der experimentellen Ergebnisse anderer Forscher; es gelang ihm scheinbar sehr entfernte Tatsachen miteinander zu verknüpfen. Er beseitigte jene Verwirrung, die die rasche und vollständige Entwicklung der Atommolekulartheorie gehemmt hatte. Er erreicht diesen Zweck, indem er jenen „Leitfaden" befolgt, den die Regel von Avogadro und Ampère bot, wobei er sich wundert, daß diese Regel von vielen, auch bedeutenden Vorläufern des wissenschaftlichen Fortschritts verkannt werden konnte.

Die im Nachfolgenden wiedergegebene Arbeit verdankt ihren Ursprung gerade Cannizzaros Bedürfnis, alles klarzulegen, was mit seinem Lieblingsthema irgendeine Beziehung hatte.

Gelegentlich der Gründung einer neuen italienischen chemischen Zeitschrift, der „Gazzetta chimica italiana" (1871), stellte er sich so die Aufgabe, seine Leser über alle Neuigkeiten zu unterrichten, die diesen Gegenstand seit der Zeit seiner ersten klassischen Veröffentlichung behandelten. Uebrigens erklärt er in der Einleitung deutlich sein Vorhaben: „Da ich an der Verbreitung des neuen — teilweise modifizierten — Systems der Atomgewichte und der Formeln einen gewissen Anteil genommen habe, so stellte ich es mir nun zur Aufgabe, unsere Leser über die Diskussionen, die noch immer sowohl über die gesamte Theorie als auch über einige Spezialfragen derselben währen, auf dem laufenden zu halten, und besonders den jungen Chemikern, die sich der Lehrerlaufbahn widmen, wollte ich Gelegenheit und anregenden Stoff bieten, über diesen Grundteil unserer Wissenschaft nachzudenken, auf welchem alle, sowohl von den Skeptikern als auch von den Dogmatikern ausgesprochenen Deutungen und Voraussagungen über die Umsetzungen der Substanzen beruhen."

Er beginnt damit, die ersten Arbeiten von Berzelius über die chemischen Proportionen in Betracht zu ziehen, und er untersucht dann die Phasen, die die zwei Systeme von Anwendung der atomistischen Theorie in der anorganischen Chemie durchmachten, bevor das System von Gerhardt in den Vordergrund trat. Die Gestalt von Berzelius tritt uns also in all diesen Blättern entgegen, Berzelius mit seiner Beharrlichkeit, seinen dauernden oder vorübergehenden Triumphen und am Schluß seiner Absage. Der Verfasser führt in jedem Falle Berzelius' und seiner Gegner Worte an und läßt uns auf diese Weise den Gedankengang verfolgen, der Berzelius zu jener umfassenden Synthesenarbeit führen sollte, die sein größtes Werk bildete. Die Abhandlung hört auf mit der Schilderung von der Beseitigung des Dualismus und der sog. Aequivalentformeln und stellt zum Schluß

den Triumph des unitarischen Systems von Gerhardt, Laurent und Williamson dar.

Die Arbeit schließt mit dem Versprechen einer Fortsetzung, die jedoch leider nie erschien. Zwar paraphrasierte er manchmal in privaten Gesprächen und in seinen Vorlesungen die Hauptpunkte des Werkes, und manches wurde auch privat gesammelt, doch veröffentlichte er selbst nichts mehr über diesen Gegenstand. Vielleicht hielt ihn auch das öffentliche Leben, dem er als Mitglied des Herrenhauses einen großen Teil seiner Zeit widmete, von der Fortsetzung ab; doch hatte er immer vor, die Diskussionen, die er im Laboratorium zwischen seinen Assistenten und in der Vorlesung so eifrig in Fluß brachte, einmal der Oeffentlichkeit mitzuteilen.

Auch in den letzten Jahren sammelte er noch immer Material, das er einmal mit mehr Ruhe auszuarbeiten hoffte, als es eine übereilt scheinende Veröffentlichung in einem periodischen Blatt zuließ.

Tatsächlich läßt sich dies Werk nur mit mancher Schwierigkeit durchlesen, und es bietet vielleicht den Nachteil, in den einzelnen aufeinanderfolgenden Paragraphen etwas unzusammenhängend zu erscheinen und folglich jener gründlichen Klarheit teilweise zu entbehren, die das Kennzeichen unseres Lehrers bildet. Doch ist dies unzweifelhaft besonders den typographischen Forderungen zuzuschreiben und dem Umstand, daß er sich dieser Arbeit in ziemlich großen Zeitabständen widmete und die dazu nötige Zeit seiner gewöhnlichen Beschäftigung in Vorlesung und Laboratorium abrang, während außerdem noch die politischen Ereignisse seine Tätigkeit in Anspruch nahmen.

Wer aber den wissenschaftlichen Wert dieses Werkes des italienischen Chemikers kennt, wird mit Interesse aus dieser Arbeit ersehen, wie er die Bedeutung der entdeckten Tatsachen ergründet, wie er die verschiedensten Ansichten der einflußreichsten Forscher jener Zeit diskutiert; man folgt immer gerne dem intensiven Gedankengang, der eine höhere Intelligenz zur Lösung eines so umfassenden Problems führte und welcher nach einem Ausdrucke Viktor Meyers „der chemischen Wissenschaft einen neuen Weg anbahnte".

Wenn Cannizzaro die Atomtheorie mit seinem Scharfblicke auch kräftig unterstützt, ja sogar auf die richtige Bahn gelenkt hatte, so kann man trotz aller seiner Bemühungen zugunsten dieser Theorie nicht wohl behaupten, daß er ein phantastischer Verteidiger derselben wäre. Er schenkte auch den neuen Hypothesen und selbst den Versuchen der neuen Ostwaldschen Richtung stets eine wohlwollende Aufmerksamkeit, selbst wenn er sie im Grunde genommen als nicht

berechtigt finden zu können glaubte. Er war eben der Meinung, daß jedes Wagen von bedeutenden Fachmännern, gleichgültig, welcher Weg befolgt wurde, der Wissenschaft dennoch einen direkten oder indirekten Nutzen bringen konnte.

St. Cannizzaro wurde in Palermo am 13. Juli 1826 geboren und gehörte einer vornehmen sizilianischen Familie an. Seiner Neigung folgend, widmete er sich gleich dem Studium. Er beschäftigte sich zuerst mit Medizin. Seine Erstlingsarbeit aus dem Jahre 1845 behandelt physiologische Fragen. Durch Melloni wurde er mit Raffaele Piria bekannt, der zu jener Zeit strebsame junge Leute an sein Laboratorium nach Pisa zog. Dort trat er mit den berühmtesten Forschern und Patrioten der Zeit in Verkehr. Es war die Periode der Kämpfe Italiens, und auch Cannizzaro nahm am Krieg gegen die Bedrücker seines Landes teil. Die Rückkehr der Bourbonen trieb ihn in die Verbannung; er ging nach Paris, besuchte die Vorlesungen von Regnault und fand hier in vollem Umfange das Problem, das ihn in seinen wirksamsten Jahren beschäftigen sollte. Piria hatte er die Kunst des Lehrens abgesehen, und seine Natur selbst ließ ihn die Notwendigkeit fühlen, das schwere Thema auseinanderzusetzen. Bei seiner Rückkehr nach Italien (1850) bot sich ihm die Gelegenheit, seine Lehrkunst zuerst in Alessandria, dann an der Universität Genua auszuüben. Hier ließ er seine grundlegenden Gedanken in die Oeffentlichkeit dringen, und nicht lange nachher konnte er den Triumph seiner Ideen auf dem Kongreß von Karlsruhe (1860) feiern.

Er erhielt einen Ruf nach Neapel, doch zog er Palermo vor, das er nur um Rom verließ, als dieses sich im Jahre 1870 mit dem befreiten Italien verband.

Sein Laboratorium in Palermo zog junge strebsame Forscher an, und dort bildete sich der erste Kern von italienischen Chemikern. Als er mit seiner Schule nach Rom übersiedelte und im Jahre 1870 Mitglied des Herrenhauses wurde, widmete er sich auch dem politischen Leben.

Gelegentlich des internationalen Kongresses im Jahre 1906 hatten die Chemiker der ganzen Welt Gelegenheit, eine Vorlesung von ihm anzuhören; die ihm gezollte Anerkennung war für ihn eine Ueberraschung und eine hohe Befriedigung. Nicht lange mehr war es ihm noch vergönnt, die Früchte seiner Arbeiten zu genießen; er starb am 10. Mai 1909 zur tiefen Betrübnis seiner Schüler und von allen denjenigen betrauert, die seine Güte und seine Geistesbildung kannten und schätzten.

Die Chemiker sind sich über die Wahl der Konstitutionsformeln von Verbindungen noch nicht ganz einig und noch weniger über den Wert der Gesetze und Theorien, auf denen solche Formeln beruhen.

Einige (zurzeit jedoch wirklich sehr wenige) haben die vielfach gegen das dualistische System vorgebrachten Einwände noch ungenügend gefunden und verwenden noch ebensowohl die Atomgewichte von Berzelius als die Aequivalente von Gmelin; außerdem scheinen viele das, im Gegensatz zum dualistischen, unitarisch genannte neue System der Atomgewichte und der Formeln nur aus Gefälligkeit angenommen zu haben und verhielten sich, ohne genügende Prüfung der Festigkeit seiner Grundlage, seinem inneren Werte gegenüber skeptisch; andere dagegen trieben ihren Glauben bis zum Fanatismus und maßen allen Haupt- und Nebenteilen des neuen Systems, bis auf die verschiedenen daraus hervorgegangenen oder dazu hinzugekommenen Hypothesen gleichen Wert bei. Die letzteren sprechen häufig mit einer solchen dogmatischen Sicherheit über molekulare Verhältnisse, als ob sie die geistvolle Vorstellung Laplaces tatsächlich verwirklicht, d. h. ein Mikroskop gebaut hätten, um die Moleküle zu sehen, ihre Zahl, ihre Form und auch die Stellung der in ihnen enthaltenen Atome zu beobachten und bis auf die Richtung und die Intensität ihrer gegenseitigen Wirkungen festzustellen. Als mehr oder minder wahrscheinliche Hypothesen oder einfache Kunstgriffe unseres Geistes betrachtet, was sie eigentlich sind, erweisen sich diese Vorstellungen zur Verknüpfung der Tatsachen und zur Anregung zu neuen Versuchen nützlich, was uns einmal zu einer wirklichen chemischen Theorie wird führen müssen; aber wenn sie als schon erwiesene Wahrheiten angesehen und behauptet werden, geben sie der intellektuellen Erziehung der jungen Forscher eine falsche Richtung und haben strenge Kritiken der neuen Richtung der Chemie zur Folge.

Von dieser Meinungsverschiedenheit, jenem übertriebenen Skeptizismus einerseits und dem überschwenglichen Glauben anderseits, hat eine vor mehr als Jahresfrist in der Londoner chemischen Gesellschaft abgehaltene Diskussion ein treues Bild gegeben.

Das sog. unitarische System zeigt zudem noch klaffende Lücken und bietet sehr viele Zweifel; noch immer ist das Gewicht der Moleküle und die Zahl der darin enthaltenen Atome, bis auf die bekanntesten anorganischen Verbindungen herab, Gegenstand der Prüfung.

Da ich an der Verbreitung des neuen — teilweise modifizierten — Systems der Atomgewichte und der Formeln einen gewissen Anteil genommen habe, so stellte ich es mir nun zur Aufgabe, unsere Leser über die Diskussionen, die noch immer sowohl über die gesamte Theorie als auch über einige Spezialfragen derselben währen, auf dem laufenden zu halten, und besonders den jungen Chemikern, die sich der Lehrerlaufbahn widmen, wollte ich Gelegenheit und anregenden Stoff bieten, über diesen Grundteil unserer Wissenschaft nachzudenken, auf welchem alle, sowohl von den Skeptikern als auch von den Dogmatikern ausgesprochenen Deutungen und Voraussagungen über die Umsetzungen der Substanzen beruhen.

Da ich aus eigener Erfahrung weiß, daß Verständnis und Schätzung der Arbeit auf diesem Gebiete der Wissenschaft nur dann möglich ist, wenn man nicht nur die heute herrschenden Ideen und Methoden, sondern auch jene früheren Theorien bis auf ihren Ursprung zurückverfolgt, die, obschon heute verlassen und vergessen, dennoch in der Wissenschaft und besonders in der Sprache unverwischte Spuren hinterlassen haben: so hielt ich es für angemessen, einige Teile der Geschichte der modernen Chemie, die sich auf die Anwendung der atomistischen Theorie und auf den Gebrauch der Formeln in der Chemie beziehen, in Erinnerung zu bringen.

Da aber solche historische Erinnerungen nicht den Hauptgegenstand dieser Abhandlung bilden, sondern lediglich ein Mittel und, fast möchte ich sagen, eine nützliche Erfindung zur besseren Erklärung des Gegenstandes abgeben, so bin ich gewiß von der Pflicht eines Historikers befreit, die verschiedenen Teile nach einem gemeinsamen Maßstab zu entwickeln und eine streng chronologische Ordnung zu befolgen. Ich werde deshalb von den wichtigsten Tatsachen jene hervorholen, die lediglich dem gedachten Zwecke direkt dienen, und werde sie mit der zweckmäßigsten Ausdehnung und Ordnung vorbringen.

Ich werde von den ersten Arbeiten Berzelius' über die chemischen Proportionen ausgehen; indem ich mir fast als Hauptgegenstand meiner Ausführungen vornehme, das Entstehen und die Phasen des Systems der Atomgewichte und der von ihm angewendeten und verteidigten Formeln auseinanderzusetzen, wird sich mir die Gelegenheit bieten, auch den Ursprung jenes anderen Systems der englischen Chemiker und Gmelins — später System der Aequivalente genannt — zu beleuchten und die zwei Anwendungsarten der Atomtheorie zu vergleichen, die viele Jahre lang im ungefähren Gleichgewicht nebeneinander herrschten.

Die vergleichende und historische Prüfung dieser zwei Systeme wird uns nützen, um die Bedeutung und den Wert nicht nur dieser beiden, sondern auch jenes späteren, „unitarisch" genannten Systems Gerhardts, sowie der kürzlich darin vorgenommenen und der gegenwärtig diskutierten Aenderungen zu ermessen.

Berzelius, seine ersten Arbeiten über die chemischen Proportionen. — Ursprung und Phasen der zwei Anwendungssysteme der Atomtheorie in der anorganischen Chemie, die Gerhardts System vorangingen.

Eine der wichtigsten Aufgaben Berzelius' in der fortschreitenden Entwicklung der Chemie war gewiß die Wiederaufnahme und Fortsetzung der Arbeiten von Wenzel, Richter und Bergman über die quantitativen Verhältnisse zwischen den Bestandteilen der Salze, nachdem der vollständige Sieg des Systems von Lavoisier die Hindernisse entfernt hatte, die einer solchen Fortsetzung im Wege standen.

Der schwedische Chemiker, Schüler der Universität von Upsala, die noch die ihr von Bergman erteilte Richtung innehielt, wurde bald zu den analytischen Methoden der Mineralstoffe und zu dem achtsamen Studium der Umwandlungen der Salze geführt, und er übernahm das leitende Prinzip der Unterscheidung von Säure und Base und ihres Antagonismus in jedem Salze.

Während er in diesem Studium die ersten Anfänge machte, verbreitete sich die Theorie von Lavoisier immer mehr; und die letzten Einwände fielen, als Klaproth diese Theorie an der Berliner Akademie durch vielfache und sorgfältige Versuche bestätigte.

Während man an der Annahme festhielt, daß jedes Salz eine Vereinigung zweier entgegengesetzter Bestandteile, Säure und Base, sei, wurde allgemein zugegeben, daß jeder dieser beiden Bestandteile hinwiederum eine Verbindung von Sauerstoff und brennbaren Stoffen darstelle. Diese einfache Theorie erklärte alle damals bekannten gegenseitigen Reaktionen der Salze, der Säuren, der Basen und der Metalle. Sie erklärte nicht nur die bekannten Tatsachen, sondern sah neue voraus, die zu entdecken wären; und auf die Ergründung dieser letzteren richteten die Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts alle ihre Anstrengungen.

Die hervorragenden Forschungen Davys, Gay-Lussacs und Thénards führten zur Entdeckung der Alkalimetalle und des Radi-

kals der Borsäure und verwirklichten damit die wichtigsten Voraussagungen Lavoisiers. Berzelius selbst, der die Rolle der Kieselerde aufklärte, wurde von der Theorie Lavoisiers dazu geführt, die Zusammensetzung jener Erde vorauszusehen, wie sie aus seinen und Versuchen anderer dann bestätigt wurde.

So nahm Berzelius in den Jahren, in welchen seine Studien eine bestimmtere Richtung einschlugen und seine Ideen sich zu ordnen anfingen, einen direkten Anteil an der Bestätigung des Systems von Lavoisier, das darum in seinem Geiste feste Wurzel faßte und die Basis wurde, auf dem seine anderen Kenntnisse fußten.

Deshalb wurde sein Glaube an die Theorie Lavoisiers so fest und so blind, daß er alles zurückwies, was dieser Theorie entgegengestellt worden war; oft tat er den Tatsachen Zwang an und zwängte sie gleichsam in ein Prokrustesbett. Er machte jahrelang große Anstrengungen, um das Vorhandensein des Sauerstoffs im Ammoniak und in der Salzsäure zu beweisen; und als er der Macht der Tatsachen weichen mußte, nahm er zu allen möglichen Mitteln seine Zuflucht, um die Zusammensetzung der Salzsäure und der salzsauren Salze nicht als Störung der Harmonie des Lavoisierschen Lehrgebäudes empfinden zu müssen. Er sonderte deshalb die Wasserstoffsäuren und die halogensauren Salze als eine eigene Familie ab, wogegen er die von Davy und Dulong gefundene staunenswerte Annäherung jener Verbindungen an die Oxysäuren und Oxysalze hartnäckig zurückwies. Es erschien ihm selbst als eine Absurdität, daß man Analogien zwischen den binären Verbindungen ersten Ranges und den ternären zweiten Ranges suchte. Bezüglich des Ammoniaks ruhte er nicht eher, bis die Ammoniumhypothese den Ammoniaksalzen in Lavoisiers System wieder Eingang verschaffte.

Gleich anfangs dehnte er die dualistisch-additionelle Theorie Lavoisiers von den Verbindungen zweiten Ranges auf jene des darauffolgenden Ranges so weit als möglich aus. Wie Oxyde, mit anderen Oxyden sich verbindend, Salze bilden, so erzeugten, seiner Meinung nach, Sulfate mit Sulfaten, doppelte Salze bildend, Verbindungen dritten Ranges; und wenn die Tatsachen sich dem angepaßt hätten, hätte er gerne das Gesetz aufgestellt, daß nur zwei Verbindungen desselben Ranges sich miteinander vereinen können. Er dehnte überdies die dualistische Konstitution der Oxysalze auf die Sulfosalze aus; letztere lieferten in der Tat viele, die additionell-dualistische Theorie unterstützende Angaben, mehr noch als die bezüglichen Verbindungen des Sauerstoffs.

Dieses dualistisch-additionelle System wurde später in seinem Geiste von der elektrochemischen Theorie befestigt.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes hatten bald die Aufmerksamkeit Berzelius' erweckt, und er war mit Hisinger zusammen mit unter den ersten, die dieses neue Forschungsgebiet in Angriff nahmen. Er verfolgte deshalb mit lebhafter Aufmerksamkeit die großen von Davy gemachten Fortschritte; der englische Chemiker erklärte die Verbindung zweier einfacher oder zusammengesetzter Substanzen durch die Attraktion zweier entgegengesetzter elektrischer Zustände, in denen sich jene der Annahme nach befanden, und die Elektrolyse durch die Attraktion, welche die aus den zwei Polen des galvanischen Elements fließenden Elektrizitäten auf die beiden entgegengesetzt geladenen Bestandteile ausübten, die man in jeder Verbindung annahm.

Berzelius nahm diese Theorie mit Enthusiasmus auf, er machte sie sich zu eigen und erweiterte sie durch manche Modifikationen.

Es schien Berzelius, daß diese Theorie den Dualismus endgültig bestätigt hätte[1]); und ohne die Versuchsergebnisse von dem zu unterscheiden, was die Spekulation der Denker hinzugefügt hatte, sah er die elektrochemischen Tatsachen als eine sehr wichtige, unbestreitbare Bestätigung der Meinung an, daß in den Salzen und in den anderen Verbindungen zweiter Klasse das elektronegative Oxyd oder Sulfid (Säure) und das elektropositive (Basis) die unmittelbaren Bestandteile seien, in einem ähnlichen Zustande wie die Elemente in den Verbindungen erster Klasse, und daß die Struktur der doppelten Salze und im allgemeinen der Verbindungen dritter Klasse ähnlich wäre.

Mit demselben Hang, das dualistische System Lavoisiers zu vervollkommnen, nahm sich Berzelius vor, die Arbeiten Richters über die quantitativen Verhältnisse zwischen den Bestandteilen der Salze fortzusetzen.

---

[1]) Um zu zeigen, welche große Wichtigkeit Berzelius der elektrochemischen Theorie beimaß (Nouveau Système de Mineralogie, Paris 1819. S. 7), will ich einige Worte von ihm selbst anführen:

„Infolge des Einflusses der Elektrizität auf die Theorie der Chemie hat diese Wissenschaft eine tiefergehende Umgestaltung erfahren, ihre Gegenstände sind viel mehr erweitert und rektifiziert worden, als dies jemals vorher durch die Lehren von Stahl oder von Lavoisier erfolgt war.

Durch die elektrochemische Theorie haben wir gelernt, in den Verbindungen die mit entgegengesetzten elektrochemischen Eigenschaften behafteten Bestandteile zu erkennen.“

„*Im Jahre 1807,*“ sagt er, „*begann ich meine Versuche über die Feststellung der Verhältnisse in der Chemie, die mir von den ausgezeichneten Versuchen Richters eingegeben wurden. — Ich sah damals die Tragweite dieses Gegenstandes nicht voraus*“ (Annales de Chimie Bd. 94, S. 9 u. 10).

Ich will nun aus einem Briefe Berzelius' an Berthollet und aus seinen ersten Mitteilungen über die Proportionen einige Stellen wortgetreu zitieren, die besser als irgendeine Erläuterung erklären, von welchem Ausgangspunkte er in dieses neue und weite Forschungsgebiet trat:

„*Während ich das Werk Richters: Ueber die Gegenstände der Chemie 1795—1800 studierte, fand ich darin zwei Theoreme, die mir für die Affinitätstheorie die größte Wichtigkeit zu haben schienen.*

Nämlich: 1. daß alle neutralen Salze, die bei Vermischung ihrer Lösungen ihre Neutralität bewahren, derartig zusammengesetzt sind, daß die Mengen der verschiedenen im Gemisch vorkommenden Basen dieselben Verhältnisse beibehalten, auch wenn sie die anderen Säuren sättigen[1]*;*

2. daß ein neutrales Metallsalz, aus welchem das Metall durch ein anderes brennbareres gefällt wird, nur das Metall wechselt; daß aber die Sauerstoffmenge des Metalloxyds und der sättigenden Säure dieselben bleiben, und daß die verschiedenen Metalloxyde, die eine gegebene Menge irgendeiner Säure sättigen, alle dieselbe Menge Sauerstoff enthalten.“

„*Das erste Theorem schien mir anfangs das wichtigste.*“ Hier erzählt er von einigen Schwierigkeiten, die ihm bei der Kontrolle dieses Gesetzes mit den damals bekannten Analysen entgegentraten, und er setzt seine Ausführungen folgendermaßen fort:

„*Um diesen Punkt festzustellen und die Idee Richters in einer entscheidenden Weise zu kontrollieren, nahm ich mir vor, eine Reihe von Analysen mit der strengsten Genauigkeit auszuführen.*

Ich hatte die Absicht, alle Sulfate und alle Salze des Baryts zu analysieren. Aus diesen zwei Reihen von Analysen konnte ich die Zusammensetzung aller anderen Salze berechnen und das Ergebnis dieser Rechnung sollte durch Versuche bestätigt werden. Diese Arbeit beschäftigte mich schon im Jahre 1807: ich teilte einige solcher Analysen in meinem anfangs 1808 veröffentlichten ‚Elementaren Handbuch der

[1]) Eigentlich wurde dies erste Gesetz von Wenzel entdeckt, es scheint jedoch, daß Berzelius erst aus Richters Werk davon erfuhr.

Chemie' mit. Da die Wahrheit meines Prinzips durch diese Analysen vollständig bestätigt wurde, blieb mir nur noch übrig, die zwei beabsichtigten Reihen von Analysen auszuführen.

Zu dieser Zeit wurden die Entdeckungen Davys über die Zersetzung der Alkalien veröffentlicht.

Der Gedanke, daß alle salzbildenden Basen Metalloxyde wären, machte mir gleich Eindruck und ich zweifelte gar nicht daran, bald zu hören, daß Davy auch die Erden und das Ammoniak in Metalle zerlegt hätte." (Annales de Chimie Bd. 77, S. 63 und 65, 1811.) Hier folgt die Beschreibung der von ihm gemachten Versuche, um das Ammonium zu isolieren.

Durch die Bemühung, die Sauerstoffmenge im Ammoniak zu bestimmen, wurde er noch mehr dazu bewogen, das quantitative Studium der Salze und die Kontrolle sowie die Entwicklung der Richterschen Gesetze fortzusetzen.

Ausgehend von dem Punkte, wo jener angelangt war, nämlich von dem konstanten Verhältnis zwischen dem Gewichte jeder Säure und dem Gewichte des Sauerstoffs der verschiedenen Basen, in welchem sie sich verbinden, hätte nach erfolgter Bestätigung der Annahmen Lavoisiers über die Zusammensetzung der Säuren und der Basen jeder weitere Schritt in dem Studium der quantitativen Zusammensetzung der Salze dahin gerichtet sein müssen, die Mengen des Sauerstoffes in jeder Säure mit der unveränderlichen Menge der verschiedenen, damit zusammentretenden Basen, und die Mengen des Radikals der Säure mit denen des Radikals (Metall) der Basis zu vergleichen.

Diese Richtung schlug Berzelius tatsächlich auch ein.

Während er diesen Gegenstand behandelte, wurde außerdem seine Aufmerksamkeit durch die Forschungen von Proust erweckt, die die Tatsache bewiesen hatten, daß *„wenn beim Uebergang des Oxyduls eines Metalls in den Oxydzustand die Menge eines konstituierenden Bestandteiles zugenommen hat, diese Zunahme sprungweise, durch einen Uebergang zu einer anderen, gleichfalls bestimmten und unveränderlichen Menge geschieht.*"

„Die Richtigkeit dieser Bemerkung Prousts," sagt er weiter, *„kann keinem geübten Chemiker entgehen; es ist aber noch nicht bekannt, ob diese Sprünge gewisse allgemeine, alle Körper betreffende Gesetze befolgen, oder ob sie von unbestimmten, den in Betracht gezogenen Körpern eigenen Umständen abhängen.*"

„In den Versuchen, die ich nun erörtere, werden sich einige all-

gemeine Regeln dieser Zusammenstellungen befinden." (Annales de Chimie Bd. 78, S. 5, 1811.)

Aus den soeben angeführten Worten Berzelius' und aus anderen in seinem Briefe an Berthollet enthaltenen Ausdrücken, und besonders aus der Prüfung des Zusammenhanges und der Aufeinanderfolge seiner Versuche ergibt sich, daß er als Fortsetzer und Entwickler der Studien Prousts einerseits und Wenzel-Richters anderseits schon auf dem Wege war, der früher oder später zur Entdeckung von Gesetzen führen mußte: über die mehrfachen Proportionen, über das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säuren und der Basen, und endlich über das Verhältnis zwischen dem Radikal der Säure und dem Radikal der Basis, die genau in denselben Proportionen sich befinden, in welchen sie sich verbinden, um die binäre Verbindung zu bilden. Diese Gesetze hätten gewiß nicht lange demjenigen entgehen können, der die Analysen des Kupfer- und Bleioxyds, der zwei Eisensulfide, der schwefelsauren und schwefligsauren Salze mit Ausdauer rektifiziert und verglichen hätte, wie es tatsächlich Berzelius unternommen hatte, indem er die Richtung Richters und Prousts einfach fortsetzte.

„*Der Umstand, daß das Bleisulfid beim Oxydieren ein neutrales Salz bildet, ohne daß Bleioxyd oder Schwefelsäure darin vorherrschen*" (Annales de Chimie Bd. 78), eröffnete schon von selbst das Gesetz, wonach in einem Sulfid das Verhältnis zwischen Schwefel und Metall ein solches ist, daß, „*da der Schwefel in Säure verwandelt und das Metall oxydiert wird, ein schwefelsaures neutrales Oxyd entsteht*" (Annales de Chimie Bd. 77, S. 69). Doch war diese Tatsache von Berzelius nicht gesucht worden, er kam vielmehr zufällig darauf, als er ein gewisses Gewicht von Schwefel in schweflige und Schwefelsäure verwandeln wollte und, um dieses Gewicht gewiß trocken zu haben, den mit Blei verbundenen Schwefel dem freien vorzog. Die Analyse des aus dem Sulfid gewonnenen Bleisulfats hätte beim Vergleich mit der Analyse des Oxyds desselben Metalls klarlegen sollen, daß die Menge des Sauerstoffs im schwefelsauren Salz viermal größer ist als jene, die das Metall bei der Oxydation allein verbraucht, was mit der dualistischen Konstitution der Salze gedeutet, folgendermaßen übersetzt worden wäre: daß der Sauerstoff der Schwefelsäure dreimal den des Bleioxyds im schwefelsauren Salz dieser Basis und deshalb nach Richters Gesetz in allen schwefelsauren Salzen übertrifft. Ebenso hätte man bei Umsetzung eines gegebenen Gewichtes von Sulfid in schwefelsaures Salz die Gründe zur Folgerung gehabt, daß in den Sulfiden

zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis ein Verhältnis von 2 : 1 besteht, und daß zwischen Schwefel und Metall dasselbe Verhältnis besteht wie bei den schwefelsauren Salzen.

Während er diese experimentellen Forschungen machte — ich kann nicht genau bestimmen, ob er vorher oder nachher einige der oben angeführten Schlüsse gezogen hatte[1]) — erhielt er Kenntnis von der atomistischen Theorie Daltons und vom Gesetze über die mehrfachen Proportionen, die weder Proust noch er selbst aus den experimentellen Ergebnissen herauszulesen imstande gewesen waren.

Wie ein Blitz durchfuhr ihn der Gedanke, daß die neue Theorie wunderbar die Verhältnisse erklärte, die er zu entdecken sich bemühte und voraussah, und er erkannte sofort, daß sie als Richtung und Kontrolle seiner letzten analytischen Arbeiten dienen konnte. Ohne seinen Gedankengang und seine Studien zu ändern, die neue atomistische Theorie mit dem dualistisch-elektrochemischen System verbindend, setzte er mit rascherem und sichererem Schritt den Weg fort, den er bereits betreten hatte.

Ich will nun die Worte wiederholen, mit welchen Berzelius diese für sein Geistesleben und für die moderne Chemie so wichtigen Verhältnisse darlegt:

„Während ich mich mit diesen Arbeiten beschäftigte, gelangten die Versuche Wollastons (Nicholsons Journal, November 1808) *über die sauren Salze zu meiner Kenntnis, im Zusammenhang mit Daltons Hypothese, daß nämlich, wenn die Körper sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden können, diese Proportionen stetig ein einfaches Multiplum von 1, 2, 3, 4 usw. von dem Gewicht eines der Körper darstellt, was die Forschungen Wollastons auch zu bestätigen schienen. Diese Art, die Zusammensetzungen der Körper anzusehen, wirft schon beim ersten Blick ein großes Licht auf die Affinitätslehre, weswegen sie als der größte Fortschritt betrachtet werden kann, den die Chemie in ihrer Ausbildung als Wissenschaft gemacht hat, wenn überhaupt die Daltonsche Hypothese festgestellt werden kann. Ich weiß nicht, in welcher Weise Dalton diese Hypothese ausführlich behandelt und auf welche Versuche er sie gestützt hat, ebensowenig weiß ich, ob sie von meinen Versuchen vollständig bestätigt oder mehr oder weniger modifiziert werden wird.*

Man wird in der Folge sehen, daß, wenn zwei Körper, zum Beispiel A und B in verschiedenen Proportionen zusammengesetzt

---

[1]) Berzelius sprach sich über diesen Punkt nie klar aus.

werden können, diese entweder 1). 1A mit 1B (was wir Zusammensetzung ad minimum nennen); 2). 1A mit 1½ B (oder vielmehr 2A mit 3B); 3). 1A mit 2B oder 4). 1A mit 4B sein werden; man wird aber in diesen Versuchen kein Beispiel von 1A mit 3B finden.

Man wird weiter finden, daß, wenn zwei Körper A und B zu zwei anderen, C und D, Affinität haben, das Verhältnis von C : D, in dem die Verbindung mit A erfolgt, in Proportion steht mit dem Verhältnis C : D, das sich mit B ergibt. Wenn zum Beispiel 100 Teile Blei als Minimum 15,6 Teile Schwefel und 7,8 Teile Sauerstoff aufnehmen, und 100 Teile Eisen nach der Analyse, die ich in der Folge angeben werde, 58,8 Teile Schwefel beanspruchen, kann die Zusammensetzung des Bleioxyds durch eine einfache Rechnung gefunden werden, nämlich aus: 15,6 : 7,8 = 58,8 : 29,4, wonach 100 Teile Eisen 29,4 Teile Sauerstoff aufnehmen. Dies wird in der Folge aus anderen Versuchen weitere Bestätigung finden. Man kann noch auf diese Weise die Berechnung aller binären Verbindungen vornehmen, wie man auch die Zusammensetzung der Salze durch eine ähnliche Rechnung finden kann, was schon seit langer Zeit von Doktor Richter nachgewiesen wurde. Es leuchtet ein, daß das Ergebnis dieser Rechnung immer sicherer als das der Analyse sein wird, wenn sichere Angaben für die Berechnung bestehen. Folgende Analysen sind von diesem Gesichtspunkt aus mit dem größten Fleiß ausgeführt, und die wichtigsten sind mehrmals wiederholt worden, bevor ich Schlüsse daraus zu ziehen wagte; doch trotzdem man die wichtigsten unter ihnen sicher nicht mehr als um ein Tausendstel und die anderen nicht mehr als um ein halbes Prozent falsch finden wird, sind sie selbst, als Annäherungen betrachtet, nicht weniger ungenau.

Wenn ein kleiner Fehler in den Experimenten jedes einzelnen Versuchs stattfindet, ergibt sich manchmal eine Kompensation, aber in vielen anderen Fällen addieren sich die Fehler bei Ende der Rechnung. Es wird vielleicht nie gelingen, den chemischen Analysen den nötigen Vollkommenheitsgrad zu geben, damit die Ergebnisse bis auf die letzte Dezimale die verschiedenen Proportionen der Prinzipien ausdrückten; nicht unmöglich ist es aber, wenn man viele Analysen mit Sorgfalt ausführt, eine vollkommene Korrektion durch die Rechnung auszuführen.

Ich werde meine Arbeiten in der geeignetsten Ordnung vortragen, um den Gegenstand klarzulegen, ohne theoretische Spekulationen zu berühren. Die an die Ergebnisse der Forschungen gebundene Theorie

ist an sich selbst zu sehr einleuchtend, und was die Vermutungen betrifft, zu welchen diese Versuche Anlaß werden geben können, so werden sie bei jedem aufmerksamen Leser von selbst auftauchen. (Essais sur les proportions determinées dans les quelles se trouvent réunis les éléments de la nature inorganique par L. M. Berzelius." Annales de Chimie Bd. 78, S. 7, 1811.)

Um diesen Zusammenhang der aus der Fortsetzung und Entwicklung der Arbeiten von Proust und Richter stammenden Richtung mit der aus der neuen Atomtheorie Daltons mitgeteilten besser zu verstehen, empfiehlt es sich, eine Betrachtung darüber anzustellen, wohin letztere Theorie allein die Wissenschaft geführt hatte, bevor noch Berzelius seine Arbeiten über die Proportionen in Angriff genommen, die Wissenschaft, die sich im Einklang mit den damals herrschenden Ideen Lavoisiers besonders mit dem Studium der Oxysalze befaßte.

Dalton vermutete, daß die Atome der Elemente verschiedene Gewichte hätten, die durch Zahlen ausgedrückt werden können, wenn das Atomgewicht eines derselben als Einheit dient.

Diese elementaren Atome bilden, indem sie sich verbinden oder zueinander gesellen, 1 zu 1, 1 zu 2, 1 zu 3, die zusammengesetzten Atome I. Klasse, deren Gewichte deshalb durch die Summen der Gewichte der darin enthaltenen elementaren Atome ausgedrückt sind.

Die zusammengesetzten Atome verbinden sich untereinander in denselben einfachen und ganzen Verhältnissen der elementaren Atome.

In Daltons Hypothese war eigentlich die Möglichkeit der Zusammensetzung von zwei oder mehr Atomen eines Körpers mit drei oder mehr des anderen nicht ganz ausgeschlossen, aber er und seine Schüler zogen immer die einfachere Annahme vor: daß nämlich in einem zusammengesetzten Atom von einer beliebigen Ordnung einer der zwei Bestandteile mit einem einzigen Atom darin enthalten wäre und in der primären oder alleinigen Verbindung zweier Körper immer ein einziges Atom des einen und ein einziges des anderen vorkäme.

Aus dieser Theorie entsprossen mit einemmale von selbst die schon bekannten und die neuen Gesetze, die man so über die chemischen Proportionen entdeckte, unter welchen ohne jene Hilfe kein Zusammenhang zu finden gewesen wäre: es ergaben sich so das neue Gesetz der mehrfachen Proportionen, das spätere der zusammengesetzten Aequivalente und jenes schon von Wenzel und Richter entdeckte der reziproken Proportionen zwischen den unmittelbaren Bestandteilen der Salze, die durch Anregung der atomistischen Theorie, mit den

aus den vielfachen Proportionen stammenden Modifikationen, auf ihre letzten Elemente und auf die Verbindungen jeder Art und jeden Grades ausgebreitet wurden.

Ich will hier auf die sehr bewegte Diskussion zwischen den Biographen Daltons nicht eingehen, ob er die Gesetze von Wenzel und Richter gekannt und ob er die Analysen Prousts ausgenützt hatte, als er seine atomistische Theorie aufstellte, oder ob er sich auf jenem kürzeren Wege zu ihr emporgeschwungen hatte, auf dem viele hervorragende Geister von wenigen und unvollkommenen experimentellen Angaben zur Wahrheit gelangten.

Wenn diese Forschung für die Geschichte des Geisteslebens jenes englischen Chemikers einige Bedeutung hat, so ist sie für die allgemeine Geschichte der Entwicklung der Wissenschaft belanglos.

Auf welchem Wege immer auch Dalton zu seiner Theorie gelangt war, sicher ist, daß Thomson, kaum mit den Grundlagen bekannt, sofort ihren Wert erkannte und die wichtigsten Schlüsse von selbst daraus zog.

Am 26. August des Jahres 1804 hatte Herr Thomson von Glasgow eine Unterredung in Manchester mit Dalton, der ihm die Grundlage seiner Theorie auseinandersetzte und ihm erklärte, auf welche Weise er durch sehr einfache, die Atome der einfachen Körper mit ihren entsprechenden Gewichten darstellende Symbole die atomistische Zusammensetzung einiger Verbindungen ausdrückte, so das Wasser, das Kohlenoxyd, die Kohlensäure und das Ammoniak.

Die von ihm angewandten Symbole waren folgende:

	Atomgewicht
○ Sauerstoff	6,5
⊙ Wasserstoff	1
● Kohlenstoff	5
⊕ Stickstoff	5

Das Wasser war also durch ○⊙ dargestellt; das Kohlenstoffoxyd durch ○●; die Kohlensäure durch ○●○; das Ammoniak durch ⊕⊙.

Thomson schildert in seiner Geschichte der Chemie diese Unterredung folgenderweise:

„*Dieser glückliche Gedanke, die Atome und die Konstitution der Körper durch Symbole auszudrücken, gab den Annahmen Daltons eine solche Klarheit. Ich war geblendet von dem neuen Lichte, das plötzlich meinen Geist erhellte, und ermaß sofort die hohe Wichtigkeit dieser Theorie, wenn sie ihre volle Entwicklung erreichen wird.*“

In der dritten Auflage seines im Jahre 1807 herausgegebenen und 1809 in französischer Uebersetzung erschienenen Systems der Chemie gab Thomson schon eine deutliche Vorstellung von der Theorie Daltons, und er verbreitete sie so unter den Chemikern, die sie nicht kannten. Er unterließ es nicht, schon damals darauf aufmerksam zu machen, daß die neue Theorie die Erklärung und den Zusammenhang von all dem enthielt, was vorher von Proust, Wenzel und Richter angezeigt worden war, und er wies darauf hin, daß sie die von den beiden letzteren entdeckten Gesetze erweiterte und andere einfache Beziehungen zwischen den Bestandteilen der Salze voraussehen ließ.

Im fünften Band des zitierten Buches, in dem Abschnitte „Ueber die Hypothese Daltons bezüglich der Dichte der Gasatome", erwähnt er, daß von Dalton noch nichts über diesen Gegenstand publiziert worden sei, und daß alles, was er mit Erlaubnis des Entdeckers zu veröffentlichen wage, *„das Ergebnis einiger Minuten Unterredung und in der Eile aufgenommener Anmerkungen"* wäre, und er läßt sich dann folgendermaßen aus:

„Wenn zwei Elemente sich vereinigen, um einen dritten Körper zu bilden, ist nach solcher Hypothese anzunehmen, daß ein Atom des einen mit einem Atom des anderen sich vereinigt, wenn kein Grund vorliegt, um das Gegenteil zu behaupten." Er entwickelt das Gesetz der vielfachen Proportionen als Folgerung aus der angeführten Hypothese; mit Hilfe der Daltonschen Symbole bringt er die Zusammensetzung vieler Körper zum Ausdruck, und er gibt eine Tafel der Gewichte (der sogenannten Dichte) der Atome einiger einfacher und zusammengesetzter Körper, wobei das Atom des Wasserstoffs als Einheit angenommen ist.

Er nimmt als unzweifelhaft an, daß die Atomgewichte der Verbindungen, die sich aus der Addition der darin enthaltenen elementaren Atome ergeben, die Proportionen ausdrücken, nach welchen die Zusammensetzung dieser Verbindungen erfolgt und daß jene Atomgewichte von den Richterschen Gesetzen Rechenschaft geben müssen. Folgende Auszüge aus dem sechsten Bande (Französische Auflage, Paris 1809, S. 66) berühren diesen Gegenstand:

„In den Fällen von reziproken Umsetzungen zweier neutraler Salze ist der Neutralitätszustand unverändert . . . Man findet in der Lösung weder Ueberschuß an Säure noch Ueberschuß an Base. Diese interessante Tatsache wurde zum erstenmale von Richter deutlich festgestellt, dann von Guyton Morveau verkündigt und

zuletzt von Berthollet auseinandergesetzt, der ihre ganze Bedeutung hervorgehoben hat und der sie mit einer großen Anzahl eigener Versuche bestätigte." Er erklärt dann das Gesetz ungefähr so: Es seien A und B die Mengen zweier Basen, die sich mit derselben Menge einer Säure verbinden; M und N die Mengen zweier Säuren, die sich mit derselben Menge einer Base verbinden: dann wird das Verhältnis A : B zwischen den Mengen der beiden Basen, die sich mit genau derselben Menge einer beliebigen Säure verbinden, konstant bleiben, es wird aber auch das Verhältnis M : N zwischen den Mengen der beiden Säuren, die sich mit jeder beliebigen Base verbinden, unveränderlich sein.

„*Nun,*" fährt er fort, „*kann dies nur dann geschehen, wenn die Verbindung der Säuren und der Basen entweder in der Form von Atom zu Atom erfolgt oder aber in der Weise, daß sich eine bestimmte Anzahl Atome einer dieser Substanzen mit einem Atom der anderen vereinigt.*

Wir finden also hier noch einen entscheidenden Beweis dafür, daß die Theorie Daltons mehr als eine einfache Hypothese ist, daß sie eine besondere Aufmerksamkeit verdient und daß sie zur Erforschung der Bestandteile der festen Körper viel beitragen kann."

Er diskutiert dann einige Salzanalysen, um die Gewichte der Atome der Säuren und der Basen festzustellen, die er Dichten nannte, mit Beziehung natürlich auf dieselbe Einheit, auf welche die Atomgewichte der einfachen Körper bezogen wurden. Dabei ließ er sich immer von der Hypothese leiten, daß die neutralen Salze ein Atom einer Säure und ein solches einer Base enthielten, in der Ueberzeugung, daß sich die so erhaltenen Gewichte der zusammengesetzten Atome mit jenen als gleich erwiesen, die sich aus der Summe der in den Verbindungen angenommenen elementaren Atome ergaben.

Bevor er die Berechnungstabelle anführt, sagt er folgendes:

„*Wir befinden uns so in der Lage, die bezüglichen Dichten eines Atoms aller Säuren und aller Basen, die wir berechnen konnten, in einer einzigen Tafel zusammenzufassen, und die Betrachtung dieser Dichten* (Atomgewichte) *muß unsere Aufmerksamkeit erregen, da sie so annähernd, als es der heutige Zustand unserer Wissenschaft erlaubt, das wirkliche Gewicht der Säuren und der Basen, die sich gegenseitig sättigen und die neutralen Salze bilden, vorstellen.*"

Nachdem er die betreffende Tafel wiedergegeben hat, bemerkt er:

„*Die Dichte* (d. h. das Atomgewicht) *eines aus der Verbindung dieser Körper gebildeten Atoms der neutralen Salze ergibt sich aus der Summe der Zahlen, welche die Dichte eines Atoms Säure und eines Atoms Basis vorstellen.*"

Es bedarf keines großen Scharfsinns, um zu erraten, daß diese Gewichte der zusammengesetzten Atome der Salze die Mengen anzeigten, die an den wechselseitigen Zersetzungen teilnahmen, d. h. daß sie die später als zusammengesetzte Aequivalente bezeichneten Mengen darstellten.

Von den Uebersalzen und Untersalzen (saure und basische Salze) sagt Thomson in demselben Buch: *„Um diese Körper auf die einfachste Weise zu betrachten, muß man sich vorstellen, daß die Uebersalze aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Säure, die Untersalze aus 2 Atomen Basis und 1 Atom Säure bestehen.“*

Ueber die dreifachen Salze (wie man sie damals nannte), die nämlich aus einer Säure mit zwei Basen gebildet waren, spricht er sich folgendermaßen aus: *„Es ist anzunehmen, daß solche Zusammensetzungen das Ergebnis der Vereinigung eines Atoms des einen Salzes mit einem Atom des anderen seien.“*

Ueber das mit Salzen verbundene Wasser — welche Salze er Hydrate nannte — sagt er folgendes: *„Man kann sich denken, daß die Bildung eines Hydrats durch Zusammentritt eines Atoms Salz mit einem oder mehreren Atomen Wasser erfolge; die Proportion des Wassers scheint ein Atom zu überschreiten; aber die bisher gemachten Versuche über die Proportion des Wassers in den Salzen sind nicht genau genug, um die Anzahl der in solchen Verbindungen auftretenden Wasseratome daraus zu erkennen. Im schwefelsauren Kali scheint keines vorzukommen, während im schwefelsauren Natron die Anzahl der Wasseratome nicht unter 11 sein kann.“*

In demselben Buch bedauert er das Fehlen von sorgfältigen Analysen der Metallsalze, was die Bestimmung der Atomgewichte der Metalloxyde unmöglich mache.

Fast gleichzeitig mit der Herausgabe dieses Werkes, nämlich anfangs 1808, veröffentlichte Thomson in den Philosophical Transactions und in Nicholsons Journal (Bd. 21, S. 87) einige eigene Versuche über das oxalsaure Strontian und Kali, die seine Voraussagungen über das Gesetz der vielfachen Proportionen bei der Verbindung von Säuren und Basen bestätigten.

Wollaston, der bei der Analyse der kohlensauren Alkalisalze, der beiden schwefelsauren Salze und der drei oxalsauren Alkalien auch andere Beispiele desselben Gesetzes bemerkt hatte und, noch bevor er von der Theorie Daltons etwas gehört hätte, dessen Ursache suchte, Wollaston beeilte sich, als er aus der von Thomson gemachten Mitteilung davon Kunde erhielt, der Royal Society die Ergebnisse seiner

eigenen Forschungen mitzuteilen, in einer Abhandlung, die auch im 21. Band des Nicholsonschen Journals veröffentlicht wurde, und wovon ich hier einen Auszug wiedergeben will, um überzeugender zeigen zu können, daß die Annahme Daltons auf einen schon vorbereiteten und entwicklungsfähigen Boden fiel. Nachdem Wollaston die Versuche Thomsons erwähnt hat, fährt er so fort:

„Da ich dasselbe Gesetz in verschiedenen anderen Beispielen von übersauren und untersauren Salzen bemerkt hatte, schien es mir nicht unwahrscheinlich, daß dieses Gesetz sich allgemein auf solche Verbindungen ausdehnte, und es war mein Plan, die Forschungen über diesen Gegenstand fortzusetzen, mit der Hoffnung, die Ursache zu finden, der eine solche regelmäßige Beziehung zuzuschreiben wäre.

Aber nach Veröffentlichung der Theorie Daltons über die chemischen Verbindungen, wie sie von Doktor Thomson erklärt und illustriert wurde, scheint die Forschung, die ich mir vorgenommen hatte, überflüssig geworden zu sein, da die von mir bemerkten Tatsachen nur besondere Beispiele der allgemeineren Bemerkungen Daltons sind: daß in allen Fällen die Elemente der Körper geneigt sind, sich in Form von Atom zu Atom zu verbinden oder: wenn eines daron im Ueberschuß vorkommt, so befindet sich der Ueberschuß in einem Verhältnis, der durch ein einfaches Multiplum der Zahl seiner Atome ausgedrückt werden kann.“ — Und weiter: *„Ich neige außerdem zur Ansicht, daß sich bei genügender Erweiterung unserer Kenntnisse und unserer Vorstellungen über die Verhältnisse der Elementaratome, die Unzulänglichkeit der arithmetischen Verhältniszahl zur Erklärung der wechselseitigen Wirkung herausstellen wird, und wir werden genötigt sein, uns eine geometrische Vorstellung von ihrer bezüglichen Verteilung in allen drei Dimensionen der festen Körper zu machen.“*

Im Jahre 1809 erschien in Frankreich die Uebersetzung des chemischen Systems von Thomson, mit einer Einleitung Berthollets versehen. Letzterer konnte die Theorie Daltons, die den lange bekämpften Ideen Prousts volles Recht zusprach, nicht vollständig annehmen; er schätzte jedoch ihren Wert sehr hoch, und die Wichtigkeit der schon gemachten experimentellen Nachweise entging ihm nicht. In der Einleitung zu Thomsons Buch spricht er sich folgendermaßen aus:

„Man wird in diesem Werke eine elegante Vorstellung, eine geistvolle Hypothese von Dalton finden, mit welcher er die bei den Elementen einiger Verbindungen bemerkten beständigen Proportionen erklärt. . . . Diese Hypothese gibt die Erklärung einer Erscheinung,

deren Ursache bisher ganz dunkel gewesen ist; aber je anziehender sie ist, desto mehr bedarf sie einer strengen Prüfung. Thomson hat die Anwendung dieser Hypothese mit voller Unparteilichkeit durch viele eigene Versuche zu stützen gesucht und nach Veröffentlichung dieses Werkes eigene Bemerkungen darüber gemacht", und hier gibt er einen Auszug aus den beiden oben angeführten Abhandlungen Thomsons und Wollastons. Im Zusammenhang mit seinen Ideen über die Verbindungen, spricht er in der Folge seine Zweifel über die Allgemeinheit jenes Gesetzes von den mehrfachen Proportionen aus, und fährt folgenderweise fort: „*Man kann indessen nicht bestreiten, daß es viele in ihrer Zusammensetzung konstante Verbindungen gibt, die nur in gewissen Proportionen oder in einer beschränkten Anzahl von Proportionen erfolgen können, und es empfiehlt sich eine Untersuchung darüber anzustellen, ob die Hypothese Daltons tatsächlich die geeignetste ist, um dieses Phänomen zu begründen, wobei man sich darauf beschränkt, sie als eine Ursache anzusehen, die oft auf die Verbindungen keinen merklichen Einfluß ausübt.*

Was die Feststellung der Atomgewichte betrifft, die in eine Verbindung eintreten, ist noch eine Annahme erforderlich, nämlich daß die angewandte Verbindung ein mit einem anderen Atom verbundenes Atom enthalte; diese Annahme ist jedoch durch keinen Versuch nachweisbar, wenn es auch leicht ist, für jede denkbare Verbindungsart übereinstimmende Zahlen in den Analysen zu finden" (Thomson, Système de Chimie, Paris 1809, V. I, S. 27).

In demselben Jahre bestätigte Berthollet durch eigene Versuche diejenigen von Thomson und Wollaston (Mémoires de la Société d'Arcueil, Bd. II, 1809, S. 470). In seiner, in dem eben zitierten Band erschienenen Abhandlung über die Verbindungen der Gase zeigt Gay-Lussac Kenntnis von der geistvollen Idee Daltons, besonders was die mehrfachen Proportionen anbelangt.

Zudem war die Veröffentlichung des ersten Bandes jenes Neuen Systems der chemischen Philosophie von Dalton schon erfolgt, allerdings enthielt dieses Werk hinsichtlich der Anwendung der atomistischen Theorie auf die Chemie keine Darlegungen von weitergehender Bedeutung als jene, die Thomson schon ausgesprochen hatte.

Gegen das Jahr 1808 war also Daltons Hypothese bekannt genug, um diskutiert zu werden und um nunmehr neue experimentelle Arbeiten anzuregen; unabhängig von den Arbeiten Berzelius' hatte sie ihren Entwicklungsgang angetreten, indem sie sich auf das Studium

und die Deutung der quantitativen Beziehungen zwischen den Bestandteilen der Salze richtete, ein Gegenstand, der damals mehr als jeder andere die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog.

Um auf diesem Wege fortzufahren, mangelte es keineswegs an Ideen; es fehlte nur eine genügende Anzahl genauer experimenteller Angaben, wie schon Thomson mehrfach in mahnende Erinnerung gebracht hatte.

Die sorgfältigen und ausdauernden experimentellen Arbeiten Berzelius', die schon 1807 angefangen und seit 1809 mit größerem Eifer fortgesetzt worden waren, kamen also zur rechten Zeit, in dem Augenblick gerade, wo sie für die weitere Entwicklung der atomistischen Theorie und für deren Anwendung auf die verschiedenen Teile der Chemie erforderlich waren. Bei der Erstrebung dieses Zieles vollbrachte der schwedische Chemiker gewiß mehr als alle seine Zeitgenossen.

Es ist schade, daß sein hartnäckiges Festhalten an der Ansicht, daß Salzsäure und Ammoniak Verbindungen des Sauerstoffs wären, ihn oft auf verworrenen Wegen wandeln ließ, so daß er beinahe das Ziel aus den Augen verlor. Mit Recht rief er am Ende eines solch vergeblichen Bemühens aus: *„Ich habe mich in ein weites Hypothesengebiet hineinbegeben; es ist sehr schwer, die Wahrheit zu entdecken, und um so mehr glaube ich meine Leser bitten zu müssen, mich mit Nachsicht zu beurteilen“* (Annales de Chimie, Bd. 79, S. 260).

Ich habe schon oben erwähnt: wie Berzelius seine Forschungen über die Bestandteile der Salze zu dem alleinigen Zwecke begonnen hatte, um die Gesetze zu kontrollieren, die er Richter zuschrieb, ohne die Tragweite des Gegenstandes vorauszusehen; wie ihn der Fortgang der Versuche selbst darauf führte, in die quantitativen Verhältnisse zwischen den letzten Bestandteilen der Salze weiter einzudringen; wie auf diesem Wege sich seine Aufmerksamkeit den Ergebnissen der Forschungen Prousts zuwandte; wie er endlich seine analytischen Forschungen mit größerer Sicherheit und regerem Eifer wieder aufnahm und erweiterte, als er das Gesetz der vielfachen Proportionen und dessen Bestätigung durch Thomson und Wollaston kennen lernte und als er mit der Theorie Daltons bekannt wurde, aus der jenes Gesetz und andere einfache Verhältnisse entsprangen, ohne daß er jedoch die schon eingeschlagene Richtung merklich geändert hätte. Man würde meinen, daß auch der Geist des schwedischen Chemikers ebenso wie der Wollastons zur Aufnahme und Entwicklung der Hypothese Daltons bereit war.

Die von Berzelius ausgeführten Arbeiten über die bestimmten Proportionen, in welchen die Elemente der anorganischen Welt vereinigt sind, erstreckten sich hauptsächlich auf das Gebiet der Salze und folglich auf das der Sauerstoffverbindungen, und richteten sich nur nebensächlich auf andere binäre Verbindungen, wie die Sulfide. Der Sauerstoff war der Maßstab, auf den er sowohl direkt als indirekt die Mengen der anderen Bestandteile der Salze und auch die der sauerstofffreien binären Verbindungen, wie der Sulfide, bezog.

„*Der Sauerstoff,*“ sagte er, „*der einzige absolut elektropositive Körper, welcher in der Natur vorkommt, ist überall der Maßstab, durch den wir die bezüglichen Proportionen der Bestandteile einer Verbindung bestimmen, und zu diesem Zwecke ist es gleichgültig, ob eine solche Sauerstoff enthält oder nicht*“ (Annales de Chimie, Bd. 86, S. 127).

Indem er die analytischen Methoden Bergmans, Wenzels, Richters, Klaproths, Kirwans usw. und selbst Wollastons anwandte und verbesserte, brauchte er bei der Bestimmung der Verbindungsproportionen oder bei der Schätzung der von einem gegebenen Gewicht Radikal erzeugten Mengen weder die freien Säuren noch die freien Basen zu wägen, und so konnte er bei der Schwierigkeit, Säuren und Basen wasserfrei zu erhalten, die Hindernisse bewältigen, was sonst die Fortsetzung seiner Arbeit gehemmt hätte. Mit Hilfe des Richterschen Gesetzes konnte er auch die Mengen Metall und Sauerstoff berechnen, die in den noch unzersetzten Basen enthalten waren.

Aus seiner ersten Abhandlung über die Proportionen (Annales de Chimie, Bd. 78, S. 5) ist klar ersichtlich, wie er anfangs bei der Erforschung der zwischen den Bestandteilen der Salze herrschenden Beziehungen keinen anderen Leitfaden hatte als die Ideen Richters, und wie er den Ideen Wollastons und Daltons nichts anderes als das Gesetz der vielfachen Proportionen entnommen hatte, um es besonders zum Vergleich der verschiedenen Oxydationsstufen der Metalle oder der Säureradikale in Anwendung zu bringen.

Am Schlusse der ersten Abhandlung sagt er tatsächlich folgendes:

„*Da die vorangehenden Versuche die anfangs dieser Abhandlung erwähnten Regeln der Affinität* (nämlich die beiden von uns oben wiedergegebenen Regeln Richters) *in sehr bestimmter Weise bestätigt haben, so gut, daß es sich als notwendige Folgerung ergibt,*

wenn jede Säure bei der mit ihr zu einem neutralen Salz zusammentretenden Base dieselbe Menge Sauerstoff voraussetzt, und wenn somit die eine Säure sättigende Menge Basis von der Fähigkeit des brennbaren Radikals (Metalls), *den Sauerstoff aufzunehmen, abhängt, so glaube ich die Anwendung davon auf die Alkalianalyse machen zu können.*" Nun ist dieser Ausdruck, Fähigkeit eines Metalls, den Sauerstoff aufzunehmen, wörtlich aus den Abhandlungen Richters entnommen; Dalton hätte dagegen Atomgewicht des Metalls gesagt.

Bezüglich der vielfachen Proportionen fand er, daß der Sauerstoff in den Bleioxyden im Verhältnis von $1 : 1\frac{1}{2} : 2$, in der schwefligen Säure und Schwefelsäure von $2 : 3$, in den Kupferoxyden von $1 : 2$, in den zwei Eisenoxyden (wie er sie in den Salzen annahm) von $1 : 1\frac{1}{2}$, d. h. von $2 : 3$, steht. Sehr besorgt über Daltons Idee, daß in der Reihe der Verbindungen zweier Elemente das erste Glied der Multipla nicht fehlen dürfe, sagte er: „*Künftige Forschungen werden lehren, ob der Schwefel einen niedrigeren Oxydationsgrad als die schweflige Säure oder einen höheren als die Schwefelsäure hat.*" Es ist zu bemerken, daß Dalton im zweiten Band seiner chemischen Philosophie (im Jahre 1810 herausgegeben) der schwefligen Säure und der Schwefelsäure dieselben Stellen in der Reihe der Multipla anwies, indem er sagte, daß die schweflige Säure 2 und die Schwefelsäure 3 Sauerstoffatome enthielte; er suchte daraufhin den ersten Oxydationsgrad in dem Schwefel, der sich aus den Lösungen der nach damaliger Bezeichnung als Schwefelkalk bezeichneten Verbindung ausscheidet.

Berzelius vergleicht außerdem die Oxydationsgrade des Eisens mit denjenigen des Schwefels, was in der atomistischen Sprache, die er damals noch nicht gebrauchte, bedeuten würde, daß das Eisenoxydul 2 und das Eisenoxyd 3 Sauerstoffatome enthalte; vom ersten Oxydationsgrad dieses Metalls sagte er, daß er fehle, „*unter Vorbehalt, daß er vielleicht später in einer Verbindung entdeckt werde, von der wir noch keine Ahnung haben, z. B. im Eisen des Blutfarbstoffes, oder in einer anderen ähnlichen Verbindung*".

In derselben Abhandlung wird die Bestätigung des Gesetzes über die vielfachen Proportionen in den zwei Eisensulfiden und die wichtige, oben erwähnte Tatsache der Verwandlung des Bleisulfids in schwefelsaures Salz erwähnt; dies bewog ihn, in der folgenden Abhandlung die allgemeine Regel festzustellen und folgenderweise auszudrücken: „*jede Verbindung zwischen nicht oxydierten Körpern scheint bei Oxydation*

eine Oxydverbindung zu bilden"; es werden außerdem die hauptsächlichsten Umstände erwähnt, die ihn zum Gesetz von dem Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base führten, ein Gesetz, das er immer als seine bedeutendste Entdeckung betrachtete.

In der folgenden Abhandlung (Annales de Chimie, Bd. 79, S. 113) legt er andere, die vorhergehenden bestätigende Versuche vor, prüft er die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs, und sagt, daß letzterer entweder mit den Basen zusammentritt oder eine doppelte Umsetzung bewirkt, indem er Wasser und Metallsulfid erzeugt; in beiden Fällen enthalten die in Wirkung tretenden Mengen Schwefelwasserstoff und Metalloxyd den Wasserstoff, den Schwefel, das Metall und den Sauerstoff in solchen Verhältnissen, daß der Sauerstoff mit dem Wasserstoff Wasser erzeugen kann und mit dem Schwefel jenes gewisse erste Oxyd, das in der Reihe fehlt; was in Daltons Ausdrucksweise bedeutet hätte, daß ein Atom Schwefelwasserstoff und ein Atom Oxyd an der Wirkung teilnehmen und daß sowohl das eine wie das andere ein Atom von jedem Element enthält. Dies war außerdem ein schönes Beispiel von der Anwendung des Wenzelschen Gesetzes auf die binären Verbindungen.

Der wichtigste Punkt dieser Abhandlung betrifft die Beziehungen zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen. Er sagt folgendes:

„Da ich bemerkt habe, daß in den schwefligsauren und schwefelsauren Salzen die Säuren 2- oder 3mal soviel Sauerstoff als die Basen enthalten, schien es mir wahrscheinlich, daß zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen aller anderen Salze dasselbe Verhältnis bestehe; die Ergebnisse meiner Versuche bestätigten meine Annahme und führten die Entdeckung eines Gesetzes herbei, das ich zukünftig einerseits zu erklären und anderseits anzuwenden versuchen werde. Dieses Gesetz gipfelt hauptsächlich in folgendem: In den neutralen Salzen ist der Sauerstoff der Säure ein Produkt des Sauerstoffs der Basis mit einer ganzen Zahl, d. h. mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8. Man kann dieses Gesetz allgemein so ausdrücken: Wenn zwei oxydierte Substanzen in einer neutralen Verbindung vorkommen, so ist der Sauerstoff derjenigen, die im elektrischen Elemente vom positiven Pol angezogen wird, ein ganzes Multiplum vom Sauerstoffe der anderen, die sich an den negativen Pol hinbegibt."

Er wandte dieses Gesetz auf die Kohlensäure an, indem er das kohlensaure Blei, den Baryt und den Kalk analysierte und die von anderen ausgeführten Analysen berechnete, und er betrachtete die

kohlensauren Salze, in denen der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis ausmacht, als neutral. Auch hier könnte man sagen, daß dies von Dalton indirekt angenommen worden war, der schon 1804 gesagt hatte, daß die Kohlensäure zwei Sauerstoffatome enthält.

In seinen späteren, durch mehrere Jahre hindurch mit bewunderungswürdigem Fleiß und staunenswerter Ausdauer fortgeführten Arbeiten, bemühte sich Berzelius dieses Gesetz zu verallgemeinern und zu kontrollieren.

Es gelang ihm eigentlich anfangs nicht, die Zusammensetzung der Salpetersäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure usw. und der entsprechenden Salze herauszufinden, und als später durch seine eigenen und anderer Arbeiten nachgewiesen wurde, daß in den beständigsten phosphorsauren und arsensauren Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis sich wie 5 : 2 oder wie 5 : 3 verhält, wollte er keine Ausnahme von seinem Gesetz gelten lassen, nach welchem in den neutralen Salzen der Sauerstoff der Säure ein ganzes Multiplum von dem der Basis sein sollte, und er betrachtete deshalb die phosphorsauren und arsensauren Salze, in denen das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis 5 : 1 war, als chemisch neutral; zur Erklärung der Tatsachen fügte er hierbei hinzu, daß die Arsensäure und die Phosphorsäure den eigentümlichen Charakter hätten, sogar mit den Alkalien vorzugsweise basische Salze zu bilden, die als solche neutral schienen.

Dies alles stimmte mit der damals unter den Anhängern Daltons herrschenden Neigung überein, die neutralen Salze als aus einem Metall- und einem Sauerstoffatom bestehend anzusehen. Was jene aber nicht voraussahen und anfangs nicht gerne aufnahmen, war die von Berzelius erratene und nachher experimentell immer besser nachgewiesene Tatsache, daß bei den neutralen Salzen, die aus derselben Säure durch zwei verschiedene Oxyde desselben Metalls gebildet sind, die Mengen des Radikals der Säure und des Sauerstoffs konstant sind und nur die Menge des Metalls sich ändert; was im dualistischen System mit den Worten ausgedrückt wurde, daß das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis konstant sei.

Folgender Auszug aus einem Briefe Berzelius' an Dalton ist hier am Platze, und ich führe ihn hier an, um zu zeigen, welch festen Glauben ersterer zu seinem Gesetze hatte und wie dagegen dieses Gesetz von der atomistischen Theorie des englischen Chemikers nicht vorausgesehen worden war.

„Sie nennen das schwefelsaure Salz des gewöhnlichen Eisenoxyds ein überschwefelsaures Salz. Ich kann den Grund nicht begreifen, denn die Säure neutralisiert eine Menge Basis, deren Sauerstoff ein Drittel von der Sauerstoffmenge der Säure beträgt, gerade wie im neutralen schwefelsauren Kali“ (Memoirs of the life and scientific researches of John Dalton, by William Charles Henry, London 1854, S. 100).

In der Fortsetzung seiner in den Annales de Chimie abgedruckten Abhandlung bestätigte er das Gesetz der vielfachen Proportionen in den sauren und in den basischen Salzen, immer bei seiner Definition vom neutralen Salz beharrend; er führte wichtige Versuche über die Doppelsalze an, immer zur Stütze der *„Hypothese, daß in einer Verbindung vieler oxydierter Körper der Sauerstoff desjenigen konstituierenden Teils, der die kleinste Menge davon enthält, ein allgemeiner Divisor der verschiedenen, in den anderen konstituierenden Teilen vorkommenden Sauerstoffmengen ist“* (Annales de Chimie, Bd. 82, 1812, S. 261).

Er führt den Alaun als Beispiel an: *„Da der Sauerstoff des Kalis die kleinste Menge ist, so enthält die Tonerde 3mal, die Schwefelsäure 12mal und das Wasser 24mal soviel Sauerstoff.“*

Man darf sagen, daß die sorgfältig ausgeführten Versuche über die Zusammensetzung des Wassers die Bestätigung derselben Regel erstrebten, jener Regel, die tatsächlich nichts anderes war als eine Erweiterung des multiplen Verhältnisses des Sauerstoffs der Säuren und der Basen. Die Ergebnisse trugen zur weiteren Entwicklung der Chemie bedeutend bei.

Seit längerer Zeit hatten die Chemiker tatsächlich auch bemerkt, daß der größte Teil der Säuren und der Basen die Elemente des bei ihrer Verbindung frei werdenden Wassers enthält; man hatte auch einige Versuche gemacht, um dessen Menge zu bestimmen. Thomson hatte richtig vermutet, daß oft mehrere Atome Wasser sich mit einem Atom Salz verbinden, und Dalton hatte im zweiten, 1810 herausgegebenen Bande seiner chemischen Philosophie gesagt, daß Aetzkali 1 Atom Wasser und 1 Atom der wirklichen Basis, die Schwefelsäure im höchsten Konzentrationsgrad 1 Atom Wasser auf 1 Atom Säure und jenes kristallisierbare Säurehydrat die doppelte Wassermenge enthält.

Berzelius aber erklärte deutlicher und besser als bisher die verschiedenen Funktionen des Wassers, und er lieferte die genauesten Angaben über dessen Verhältnisse in den verschiedenen Zusammensetzungen. In der Fortsetzung der Versuche über die Proportionen, nach welchen die Elemente der anorgani-

schen Natur sich verbinden (Annales de Chimie, Bd. 81, 1812, S. 978), drückt er sich folgendermaßen aus: *„In der vorhergehenden Abhandlung habe ich die Idee ausgesprochen, daß das Wasser den Säuren gegenüber als Basis, den Basen gegenüber als Säure wirkt. Ich habe auch gesagt, daß das Kristallwasser in den Salzen immer eine Sauerstoffmenge enthalten muß, die ein ganzes Multiplum von derjenigen der Basis ist. Mit den nächsten Versuchen werde ich mich bemühen, diese Lehre näher zu beleuchten.“*

Die Ergebnisse der Versuche stimmten tatsächlich mit dem überein, was er selbst und vor ihm Dalton und Thomson erraten hatten. *„Das mit den Säuren verbundene Wasser,“* sagt er am Schluß seiner Versuche, *„verhält sich als Basis und die darin enthaltene Sauerstoffmenge ist derjenigen gleich, die in jeder anderen, dieselbe Säure sättigenden Basis vorkommt. Das als Basis wirkende Wasser ist mit der Säure auf eine andere Weise verbunden als das Kristallwasser mit einigen kristallisierbaren Säuren. Letztere können als kristallisierte Salze, mit Wasser als Basis, angesehen werden, die überdies noch Kristallwasser enthalten.*

Das mit den salzbildenden Basen zusammentretende Wasser wirkt als Säure, und deshalb wurden diese Verbindungen Hydrate genannt; nichtsdestoweniger enthält das Wasser nur eine derjenigen der Basis gleiche Menge Sauerstoff. Es gibt Hydrate, die Kristallwasser gleich den Salzen enthalten, mit Wasser als Basis und mit Wasser als Kristallwasser.

In den neutralen Salzen und in den Salzen mit überschüssiger Säure macht der Sauerstoff des Kristallwassers ein ganzes Multiplum von dem der Basis aus; in den Salzen mit überschüssiger Basis ist der Sauerstoff des Kristallwassers manchmal ein Submultiplum, manchmal ein Multiplum, entweder des Sauerstoffs der Säure oder desjenigen der Basis.“

Nach diesen ersten Arbeiten Berzelius' und Gay-Lussacs, welch letzterer auch mit eigenen Methoden wichtige Ergebnisse über die Gewichtsverhältnisse der Körper erzielt hatte, waren die Zeiten schon reif, um das so gut begonnene und angebahnte Werk Thomsons zu vervollständigen: um nämlich der atomistischen Theorie Daltons eine größere Entwicklung zu geben und sie als Hilfsmittel bei der Zusammenfassung und Kontrolle der experimentellen Angaben über die Zusammensetzung der Salze zu benutzen, woraus sich eine rasche Berechnung der in den verschiedenen Reaktionen anzuwendenden Substanzmengen und der daraus entstehenden Produkte ergeben konnte

In solcher Weise waren einerseits Wollaston mit seiner in den Philosophical Transactions des Jahres 1814 erschienenen *„Synoptischen Tafel der chemischen Aequivalente"* und anderseits Berzelius mit einer zahlreichen Reihe von Mitteilungen und Abhandlungen bestrebt, vorwärts zu schreiten; der erste in einem engeren Gebiet und mit einem beschränkt praktischen Zweck, der zweite in einem weiteren Arbeitsfelde und mit einem allgemeineren und theoretischeren Ziel, das er im Verlaufe seiner langen wissenschaftlichen Laufbahn immer weiter steckte.

Ohne der — eigentlich noch nicht gut erklärten — Existenz von Salzen der zwei von Eisen gebildeten Basen eine große Bedeutung zuzuschreiben, und indem er sich auf das Studium der Salze des ersten Oxyds allein und zugleich derjenigen der aktiveren Basen beschränkte, befolgte der erstere Daltons und Thomsons Richtung, wobei er die neutralen Salze als aus einem Atom Basis und einem Atom Säure bestehend betrachtete. Ueberdies wollte er das Gesetz von Berzelius auf die einfachste Weise damit erklären, daß er in den Salzen den Sauerstoff der Basen als Einheit annahm, den Sauerstoff der Säuren als ein ganzes Multiplum hiervon ansah, und daß er den Atomen der betrachteten Basen nur ein einziges, den Atomen der Säuren aber mehrere Sauerstoffatome zuschrieb; die Menge des brennbaren Radikals (sei es Metall oder nicht), die in einem Atom Basis oder Säure vorkommt, betrachtete er als ein einzelnes Elementaratom, ausgenommen beim Quecksilberoxydul und vielleicht beim Kupferoxydul, bei welchen er 2 Atome Metall auf 1 Atom Sauerstoff anzunehmen gezwungen war. Daß oft die gewöhnlichsten Säuren mehr Sauerstoffatome enthielten, ergab sich nicht nur aus dem Gesetz von Berzelius, sondern auch aus dem Studium der Reihe der aus Sauerstoff und den Radikalen bestehenden binären Verbindungen. Dieser letzteren Methode, die Zahl der ein zusammengesetztes Atom bildenden Atome zu berechnen, maß Dalton einen großen Wert bei, und so hatte er in seiner chemischen Philosophie, unter Benutzung der experimentellen Angaben Gay-Lussacs, der Kohlensäure 2, der schwefligen Säure 2 und der Schwefelsäure 3 Sauerstoffatome auf ein einziges Kohlenstoff- oder Schwefelatom zugeschrieben. Die Uebereinstimmung des auf diesem Wege festgestellten Gewichtes des zusammengesetzten Atoms mit dem durch Verbindung mit den Basen erhaltenen Gewichte war schon von Dalton selbst mit Freude bemerkt worden (A New System of chemical Philosophy, Part II, by John Dalton, Manchester 1810, S. 398).

Da die Forschungen und die Annahmen Wollastons sich auf die Verbindungen des Sauerstoffs bezogen, führte diesen der Fortschritt der Rechnungen selbst dazu, als Einheit der Atomgewichte der einfachen und der zusammengesetzten Körper das Gewicht des Sauerstoffs zu nehmen, das er gleich 10 setzte.

Unter Zugrundelegung der oben angeführten Hypothesen und Annahmen ist der einfache Gang der Rechnung der folgende.

Vorausgesetzt, daß das Verhältnis zwischen den Bestandteilen eines Oxyds, z. B. des Bleis, aus den Versuchen sich ergeben hatte, so bestimmte man das Atomgewicht des Metalls aus der Menge, die sich mit 10 Teilen Sauerstoff verbindet; durch Addition dieses Atomgewichts des Metalls mit 10 Sauerstoff erhielt man das Gewicht des zusammengesetzten Atoms der Basis; dieses Gewicht konnte auch direkt aus der Menge berechnet werden, die sich mit dem schon bekannten Gewicht des Atoms einer Säure verbindet, und dann erhielt man durch Subtraktion der Zahl 10 von dem Atomgewicht der Basis das Gewicht des Metallatoms, auch wenn die Basis noch nicht analysiert worden war, oder wenn man deren quantitative Analyse nicht direkt hatte machen können. Dagegen bestimmte man das Atomgewicht einer Säure aus der Menge, die im neutralen Salz mit dem schon bekannten Atomgewicht einer Basis verbunden war: kannte man alsdann die Elementarzusammensetzung der Säure, so bestimmte man die Mengen Sauerstoffs und brennbaren Radikals, die im zusammengesetzten Atom der Säure enthalten waren; die durch 10 dividierte Sauerstoffmenge sollte ergeben und gab immer einen ganzen Quotienten, nämlich die Zahl der Sauerstoffatome; die Menge des Radikals war als ein Atomgewicht angesehen. Man kannte anderseits die Zahl der Sauerstoffatome der Säure aus der in der Reihe der Multipla eingenommenen Stelle und aus ihrer Elementarzusammensetzung, und so bestimmte man das Gewicht des zusammengesetzten Atoms, indem man die Gewichte der Sauerstoffatome zu dem entsprechenden, damit verbundenen Radikalgewicht addierte.

Das Gewicht des zusammengesetzten Atoms eines Salzes setzte man der Summe der Atomgewichte der Säure und der Basis und deshalb der Summe aller, in beiden enthaltenen Elemente gleich.

Dasselbe Gewicht konnte man aus der von einem Atom Basis, Säure, Metall oder Säureradikal gegebenen Menge Salz deduzieren. Hatte man z. B. aus den Versuchen das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Schwefels und demjenigen des daraus entstandenen schwefelsauren Bleioxyds gemessen, so war das Verhältnis zwischen dem Ge-

wicht des ersteren Atoms und dem Gewicht des letzteren zusammengesetzten Atoms bekannt, und aus dem einen berechnete man das andere. Ebenso erhielt man bei Verwandlung eines Salzes in ein anderes und bei der experimentellen Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Gewichten des ersten und des zweiten, das Verhältnis zwischen den Gewichten ihrer Atome, weswegen man aus dem numerischen Wert des einen denjenigen des anderen (natürlich mit Bezug auf dieselbe Einheit) deduzierte.

Dieser Weg wurde von Wollaston bei der Berechnung der Tafel der Atomgewichte, die er Aequivalente nannte, vorzugsweise befolgt.

Angenommen, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs 10 sei; angenommen, daß das Atom der Kohlensäure 2 Atome, d. h. 20 Teile Sauerstoff und 1 Atom Kohlenstoff, enthält: so ist, da in der Kohlensäure nach den Versuchen das Gewicht des Sauerstoffs zu demjenigen des Kohlenstoffs im Verhältnis von 20 : 7,54 steht, das Gewicht des zusammengesetzten Atoms dieser Säure $= 20 + 7{,}54 = 27{,}54$.

Angenommen, daß der kohlensaure Kalk 1 Atom Säure und 1 Atom Kalk enthält: ist nun experimentell nachgewiesen, daß 27,54 Teile Kohlensäure mit 35,46 Teilen Kalk verbunden sind, so drückt die letzte Zahl das Atomgewicht dieser Basis aus.

Angenommen, daß der Kalk 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Kalzium enthält: so ergibt sich das Atomgewicht dieses Metalls zu

$$35{,}46 - 10 = 25{,}46.$$

Das Gewicht des zusammengesetzten Atoms des kohlensauren Kalkes mußte der Summe der ihn bildenden Atomgewichte gleich sein, nämlich:

35,46	+	27,54	=	63,00
Kalkatom		Atom der Kohlensäure		Atomgewicht des kohlensauren Kalkes
||		||		
10 Sauerstoffatom		20 Gewichtsteile von 2 Sauerstoffatomen		
+ 25,46 Kalziumatom		+ 7,54 Kohlenstoffatom.		

Wird dann weiter angenommen, daß jedes kohlensaure Kalkatom 1 Atom von irgendeinem Salz derselben Basis oder von einer Verbindung desselben Metalls erzeugen muß, und lehren die Versuche, daß 63 (Gewicht eines Atoms) in Salzsäure gelöste Teile kohlensauren Kalkes 69,56 Teile salzsauren Kalk (Kalziumchlorid) ergeben, so ist letztere Zahl dem Atomgewicht dieses Salzes zuzuweisen; subtrahiert man darauf das Atomgewicht des Kalziums, 25,46, von dieser Zahl, so

sollte der Unterschied 44,1 das Gewicht des Chloratoms vorstellen, wenn der salzsaure Kalk eine binäre Verbindung von Kalzium und Chlor wäre, dagegen sollte er die Summe des Sauerstoffatoms und des Säureatoms vorstellen, wenn eine Verbindung von Oxyd und Säure vorläge. So stellte Wollaston in seiner Tafel der Atomgewichte den salzsauren Kalk und dann die anderen salzsauren Salze dar, *„ohne in irgendwelche Diskussion* — es sind seine eigenen Worte — *über ihr einfaches oder zusammengesetztes Wesen einzutreten, worüber es bisher kein entscheidendes Argument gibt.“*

Für das kohlensaure Kali und Natron nahm er als Atomgewichte die Mengen an, die sich in demselben Gewichte Säure lösten, wie sie zur Lösung von 63 Teilen kohlensauren Kalkes nötig war, die also letzterem Gewicht äquivalent waren. Durch Abwägen der gebildeten Chloride (salzsauren Salze) erhielt man deren Atomgewichte. Aus den Atomgewichten der kohlensauren Salze berechnete er diejenigen der alkalischen Oxyde, aus welchen er noch die der freien Metalle deduzierte. Letztere Gewichte sollten auch mit ähnlichen Methoden aus den schwefelsauren Salzen erhalten werden; und auch aus den Chloriden, indem man von den Gewichten der zusammengesetzten Atome dieser Salze 44,1 subtrahierte, ohne sich darum zu kümmern, ob diese Zahl das Gewicht eines einfachen Körpers war oder die Summe von allem, was im Salz zum Metall hinzukam.

Nach dem, was ich oben genugsam und vielleicht sogar allzu ausführlich gesagt habe, versteht man, wie Wollaston auf verschiedenen Wegen seine Zahlen kontrollieren konnte; ich werde ihm gewiß nicht in allen diesen Berechnungen folgen, die er übrigens selbst nicht glaubte in allen Einzelheiten auseinandersetzen zu müssen. Man versteht überdies, wie in diesem Gewichtssystem der zusammengesetzten Atome, solche beim Wasser sich ergebende Atome mit dem Ganzen, besonders durch die experimentellen Angaben Berzelius', eng verbunden waren; denn die einfachste Deutung dieser Angaben war, daß ein Atom Wasser sich mit einem Atom Säure oder mit einem Atom Basis verbände, und daß in den wasserhaltigen Salzen mit einem Atom Salz oft mehrere Atome Kristallwasser verbunden wären.

Ein wichtiger Fortschritt wurde von Wollaston gemacht, als er auf verschiedenen Wegen, im Zusammenhang mit seinem System, die Atomgewichte der salpetersauren Salze, der Salpetersäure, des freien Stickstoffs und des Ammoniaks feststellte; so fand er, daß man in der Salpetersäure 5 Atome Sauerstoff neben 1 Atom Stickstoff, im Ammoniak 3 Atome Wasserstoff neben 1 Atom Stickstoff annehmen muß,

wodurch er sich in diesem Teil von Daltons Ansicht entfernte. Zu diesen Ergebnissen gelangte er sicher, als er sich von den störenden Hypothesen Berzelius' über die Zusammensetzung des Stickstoffs und dessen Verbindungen losgemacht hatte. Nachdem er so als Atomgewicht des Stickstoffs die in einem Atom Säure enthaltene Menge und als Atomgewicht des Ammoniaks die mit einem Atom Säure und Wasser in den Salzen verbundene Menge annehmen mußte, war es vorauszusehen, daß er die von Dalton dem Ammoniak zugeschriebene Konstitution notwendigerweise aufgeben und der Ansicht zuneigen mußte, daß die einzige durch zwei Körper gebildete Verbindung 1 Atom des einen und 1 Atom des anderen enthalten sollte. Nicht mit dem gleichem Glücke hatte sich Wollaston bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze versucht; hier war eben eine größere Reife der Wissenschaft und eine größere Genauigkeit in den Analysen erforderlich.

So legte Wollaston die ersten Anfänge zu einem System der Atomgewichte und zu der den unorganischen Verbindungen zugeschriebenen Konstitution, wie es ihm die von Thomson angebahnte Anwendung der Theorie Daltons im Einklang mit den dualistischen Ideen über die Konstitution der Oxysalze erlaubte. Es war eine leichte Sache, die Zahlen durch genauere Versuche richtig zu stellen und die Atomgewichte der nach und nach entdeckten oder besser studierten Körper hinzuzufügen; so wurde die Tafel der Atomgewichte angefertigt, die von den englischen Chemikern Thomson, Proust, Davy usw. allgemein adoptiert wurde, ohne Ansehen dessen, ob von einigen die Gewichte atomistische, von anderen hingegen äquivalente oder proportionelle Zahlen genannt wurden.

Wenn man die Ergebnisse dieser Tafel durch die später gebrauchten Symbole ausdrückt, wird man die als Aequivalente bezeichneten Formeln erhalten, wie sie von den meisten Chemikern angenommen worden waren und wie sie noch immer von einigen angewandt werden. Dies wäre auch kein großer Anachronismus, denn Dalton und seine Anhänger drückten die Atome der einfachen Körper durch Symbole und die Konstitution der Verbindungen durch Vereinigung solcher Symbole aus. Man stellte sich vor, daß allen einfachen Körpern spezielle Symbole mit verschieden gezeichneten Kreisen zu geben wären, wie Dalton es machte, um vielleicht ein Bild von der den Atomen zugeschriebenen kugeligen Form zu haben; dabei stoßen uns gewiß jetzt Schwierigkeiten auf, wo die Zahl der einfachen Körper größer ist; werden wir nicht selbstverständlich zum einfachsten Mittel

greifen und lieber die Symbole Daltons fahren lassen, um statt dessen die ersten Buchstaben des Namens von jedem Element zu verwenden? Nun, ebenso machte es derjenige, der die heute allgemein gebrauchten Symbole einführte: ich will mich in keine Diskussion darüber einlassen, ob Thomson oder Berzelius zuerst auf diese Idee kam; gewiß verbreitete letzterer diesen Gebrauch und führte jene Punkte ein, die die Sauerstoffatome bezeichneten, besonders um die Zusammensetzungen der Mineralien bequemer auszudrücken.

Wollaston nannte seine Atomgewichte Aequivalente. Die Wahl dieses Ausdruckes leitete sich von dem Umstande her, daß die Gewichte der zusammengesetzten Atome der neutralen Salze, wegen der damals angenommenen Einbasizität aller Säuren, in den verschiedenen Reaktionen tatsächlich gleichwertig waren, und diese Wahl ging auch aus dem ganz praktischen Zwecke seiner Abhandlung hervor, nämlich die einer bestimmten Menge kohlensauren Kalkes gleichwertigen Mengen anderer Salze zu finden. Die Atomgewichte der in seiner Tafel enthaltenen einfachen Körper, der Basen und der Säuren dienten ihm nur dazu, die gleichwertigen Atomgewichte der Salze zu berechnen.

So begrenzt und praktisch auch der Zweck Wollastons war, so war es doch wiederum die Theorie Daltons, die ihn auf die Methode der Zahlenvergleichung und Ordnung führte, und die ihn beständig bei seinen Berechnungen leitete. Er sagte es selbst mit folgenden Worten:

„Wie ich zuweilen zu meinem eigenen Gebrauch eine Reihe begrifflicher Atome gebildet habe, so habe ich den Sauerstoff als Dezimalgrundlage meines Maßstabs angenommen, um die Berechnung seiner zahlreichen Verbindungen mit den andern Körpern zu erleichtern.“

Man würde also den Gedanken Wollastons nicht mißverstehen, wenn man seine Aequivalente, die sich damals für die Deutung und Zusammenfassung der Zusammensetzung und der Reaktionen der Körper gemäß der additionell-dualistischen Theorie über die Konstitution der Salze besser eigneten, begriffliche Atomgewichte nennen würde.

Wollaston war ursprünglich ein Verteidiger der Grundlagen der Atomtheorie gewesen und hatte physikalische Argumente vorgebracht, um eine Grenze in der tatsächlichen Teilbarkeit der Materie nachzuweisen; er hatte versucht, Davy von der Wichtigkeit und der Nützlichkeit der neuen Hypothese Daltons zu überzeugen, und man kann nicht sagen, daß er jemals seine Meinung geändert hätte; aber als strenger Denker konnte er die von Berzelius und Davy er-

hobenen Einwendungen nicht unterschätzen, nicht so sehr wegen der Existenz der mit verschiedenen Gewichten auftretenden Elementaratome, welche genähert und zu Gruppen vereinigt die Atome der Verbindungen bilden, vielmehr konnte er dies wegen der Annahme Daltons nicht, die seiner Bestimmung der im Atom einer Verbindung vorhandenen Anzahl der Elementaratome zugrunde lag; und da er zum besonderen Zweck dieser Abhandlung die theoretische Frage zu berühren nicht gezwungen war, wich er ihr aus, indem er mit dem Worte Aequivalente die gedachten Atomgewichte belegte, die er zu seinem eigenen Gebrauch bestimmt hatte. Ich will hier einige Worte seiner Abhandlung anführen, die das eben Gesagte beweisen. Nachdem er vom Gesetze Wenzels und Richters gesprochen und nachdem er die Hypothese Daltons und das Gesetz der vielfachen Proportionen bei den Verbindungen erster und zweiter Ordnung dargelegt hat, drückt er sich folgendermaßen aus:

„Nach der Theorie Daltons, welche alle diese Tatsachen sehr gut erklärt, findet im Falle von Neutralisation die chemische Verbindung zwischen den einfachen Atomen der zusammengesetzten Substanzen statt, und ist ein Element überschüssig, so sind zwei oder mehr Atome dieser Art mit nur einem des anderen verbunden.“

„Im Sinne dieser Auffassung ist Dalton der Ansicht, daß wir durch Schätzung der bezüglichen Aequivalentgewichte auch die Aggregatgewichte einer bestimmten Anzahl Atome und folglich ebenso die Proportionen schätzen, welche die letzten Atome im Verhältnis zueinander befolgen. Aber da es in gewissen Fällen, wo man nur zwei Verbindungen derselben Prinzipien (Elemente) kennt, unmöglich ist zu entdecken, welches der beiden als aus einem Paar einfacher Atome bestehend angesehen werden soll, da überdies die Entscheidung in solchen Fragen rein theoretisch ist und zur Bildung einer zu praktischen Anwendungen bestimmten Tafel keineswegs notwendig ist, so habe ich nicht versucht, eine Zahl für die Atomtheorie auszudrücken, sondern ich war bemüht, mich von den praktischen Vorteilen führen zu lassen, ich habe die Lehre von den einfachen Multiplen, auf welcher diejenige der Atome begründet ist, einfach als eine starke Hilfe angesehen, um durch die einfache Division die Summe jener Mengen zu bestimmen, die sich mit den von Richters ursprünglichem Gesetz festgestellten Ausnahmen verbinden können.“ (Annales de Chimie Bd. 90, S. 146 und 147.)

Hier folgt der oben angeführte Teil, wo er erzählt, daß schließlich diese Aequivalententafel nichts anderes sei, als eine Tafel der

angenommenen Atomgewichte, die er zusammengestellt habe, um die Berechnung der Verbindungen zu erleichtern.

Der Ausdruck äquivalent war passend, wenn er auf die Atomgewichte der neutralen Salze in dem damals betrachteten Reaktionskreis beschränkt blieb, nicht zutreffend aber für die Atomgewichte der Elemente, die Wollaston selbst in seiner Tafel als Mittel einführte, um diejenigen der Salze zu berechnen. Ganz unpassend erwies er sich dann, als man dem schwefelsauren Eisenoxyd die Formel Fe_2O_3, $3\,SO_3$ erteilte, während man für das schwefelsaure Eisenoxydul die Formel FeO, SO_3 beibehielt; weit schlimmer wurde es noch, als man die Formeln der mehrbasischen Säuren und jene der organischen Chemie einführte, die sich sehr oft auf theoretische Betrachtungen stützten.

Die englischen Chemiker und Gmelin behielten also recht, als sie im Verfolge der Spuren Daltons, Thomsons und Wollastons zum Ausdruck der Atomgewichte zurückkehrten.

Ich habe schon erwähnt, daß Berzelius nach Vervollständigung jener schon angeführten ersten Reihe experimenteller Forschungen seinerseits die Fortsetzung von Thomsons Werk begonnen hatte. Indem er sich an die allgemeinen Grundsätze der Theorie Daltons hielt, nahm er nach und nach ihre Anwendung in seiner eigenen Weise auf die unorganischen und organischen Verbindungen vor, indem er diesen eine gewisse Anzahl Elementaratome zuschrieb und so durch die analytischen Angaben die Gewichte dieser Atome und derjenigen der Verbindungen berechnete.

Seit 1803, als er in Thomsons Journal den Beitrag über die Ursache der chemischen Proportionen und über einige diesbezügliche Umstände veröffentlichte, bis fast in die letzten Jahre seines Lebens nahm er immer Anteil an der Diskussion und Anwendung der Atomtheorie, sei es durch neue experimentelle Angaben, sei es durch Kontrolle und Verbesserung der eigenen älteren oder neuer Versuche anderer Forscher mit Hilfe immer genauerer Methoden, sei es durch Diskussion von Ideen und Argumenten, welche zur Unterstützung der Angaben über die Atomgewichte einer oder der anderen Anzahl Atome der oder jener Verbindung vorgebracht worden waren; wenn er seine früheren Annahmen mit Wärme verteidigte, modifizierte oder selbständig umänderte, so war er doch immer bereit, sich dem Fortschritte der Wissenschaft anzupassen, ausgenommen dort, wo sich mit dem additionell-dualistisch-elektrochemischen System, das sein beständiger Führer blieb, keine Uebereinstimmung finden ließ.

Ich werde ihm auf diesem langen und mühevollen Wege nicht folgen; jetzt beabsichtige ich nur, aus der Geschichte seines Gedankenganges jene Teile in den Hauptlinien zu zeichnen, welche die Gründe und den Wert der den wichtigsten Klassen der unorganischen Verbindungen zugeschriebenen atomistischen Konstitution aufdecken und welche deshalb Gründe und Wert der für die einfachen und zusammengesetzten Körper berechneten Atomgewichte, d. h. der in den verschiedenen Perioden seines wissenschaftlichen Lebens angenommenen Formelsysteme zeigen. Dabei werde ich Gelegenheit nehmen, diese Formelsysteme mit denjenigen Systemen zu vergleichen, welche die von den Anhängern Daltons, Thomsons und Wollastons gebrauchte Anwendungsweise der atomistischen Theorie ausdrücken.

Um mich kurz zu fassen, werde ich oft die Atome der einfachen Körper durch die Symbole darstellen, denen ich die numerischen Werte zuschreibe, die einem oder dem anderen, die Anzahl der Elementaratome in den Atomen der Verbindungen ausdrückenden Formelsystem zukommen.

Berzelius hatte seinem additionell-dualistischen-elektrochemischen [1]) System gemäß angenommen, daß die Verbindung

---

[1]) Ich will noch einmal durch einen Auszug aus dem Nouveau Système de Minéralogie von Berzelius (Paris 1819, S. 146) besser hervorheben, wie er immer den Dualismus als bewiesene Grundlage seines chemischen Systems hinstellte.

Nachdem er gesagt hatte, daß man sich nach den mechanischen Prinzipien ein Gebäude vieler Atome vorstellen könnte, die ein einziges zusammengesetztes Atom bilden, *„wie man ein Haus erbaut, ohne etwas anderes als die Genauigkeit der mathematischen Konstruktion zu berücksichtigen,“* fährt er fort: *„aber nirgends offenbart sich mehr als hier die Ungenauigkeit dieser halben Einsichten, denn es würde daraus eine unendliche Reihe Verbindungen in einer fast unberechenbaren Anzahl Proportionen entstehen. Die Erfahrung bezeugt, daß dies nicht stattfindet; und ein weiterer Ueberblick läßt uns die Kräfte, auf welche die Verbindungen sich stützen, auf die richtige Weise schätzen. Wir wissen, daß die Elemente der unorganischen Welt Neigung zeigen, sich im Verhältnis ihres elektrochemischen Gegensatzes zu verbinden, und da aus dieser einzigen Ursache alle Verbindungen stattfinden, folgt daraus, daß sich nie mehr als zwei Körper miteinander verbinden können, da eine dritte mitwirkende Kraft nicht bestehen kann. Der Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff, und desgleichen das Natrium; von diesen Substanzen muß jede nach der Verbindung als ein einziger Körper angesehen werden, nämlich als Schwefelsäure oder Natron: diese zwei können nun verbunden werden, aber nicht dreiteilig, nämlich als Schwefel, Natrium und Sauerstoff, sondern nur zweiteilig, nämlich als Schwefelsäure und Natron; und nachdem die Verbindung stattgefunden hat, d. h. nachdem die*

zwischen den zusammengesetzten ebenso wie die zwischen den einfachen Körpern erfolgt, daß nämlich in einer Verbindung zweiter oder dritter Ordnung die unmittelbaren Bestandteile, Verbindungen erster oder zweiter Ordnung, in einem ähnlichen Zustande enthalten sind, wie die Elemente in den binären Verbindungen erster Ordnung; er konnte die Teilchen der einfachen und der zusammengesetzten Körper nicht anders benennen, von denen er annahm, daß sie in den folgenden Verbindungen unverändert zusammentreten, und deshalb bezeichnete er beide als Atome; wenn er manchmal das Wort Molekül brauchte, gab er ihm dieselbe Bedeutung wie dem Atom.

Da er den Sauerstoff als allgemeinen Maßstab in der Lehre der chemischen Proportionen[1]) angesehen hatte, nahm er dessen Atomgewicht, wie schon Wollaston, als allgemeinen Maßstab der Atomgewichte der einfachen und der zusammengesetzten Körper an, und drückte es mit der Zahl $100 = O$ aus.

Was er Sättigungsfähigkeit einer Säure nannte, nämlich den Quotienten n des Sauerstoffs der Säure mit jenem der Basen in den neutralen Salzen, lieferte ihm direkt die Zahl n der im Atom der Säure enthaltenen Sauerstoffatome. Durch Addition des Gewichts der Sauerstoffatome ($O \times n = n \times 100$) zu der mit diesem Sauerstoffgewicht verbundenen Radikalmenge, erhielt er das Gewicht des zusammengesetzten Atoms der Säure. Die im Atom der Säure enthaltene Radikalmenge betrachtete er einmal als das Gewicht eines einzigen, das andere Mal als das zweier Atome.

Wie man leicht begreifen kann, sind die Zahlen der Sauerstoffatome und die Gewichte der zusammengesetzten Atome der Säuren, die auf das Sauerstoffatom bezogen werden, in Berzelius' und in Wollastons System gleich; bloß die Auffassungen über die im zusammengesetzten Säureatom enthaltene Radikalmenge (elektropositives Element) gehen auseinander; von Daltons Anhängern war dieses immer als einziges Elementaratom, von Berzelius oft als die Summe

entgegengesetzten elektrischen Zustände verschwunden sind, bilden sie neuerdings nur einen einzigen Körper. Dieser kann sich seinerseits mit dem Wasser verbinden und das kristallisierte schwefelsaure Natron bilden, nicht dreiteilig, als Schwefelsäure, Natron und Wasser, sondern zweiteilig, nämlich als schwefelsaures Natron und Wasser. Ebenso verbindet sich das schwefelsaure Kali mit der schwefelsauren Tonerde wegen der Anziehung des einen elektropositiven zum anderen elektronegativen Teil. Die einzige daraus entstehende Verbindung kann sich ihrerseits mit dem Wasser verbinden.“

[1]) Nouv. Syst. de Min. Paris 1809, S. 99.

von zwei Atomen angesehen worden und für ihn war deshalb das Atomgewicht vieler Metalloide die Hälfte des vom ersteren angegebenen Wertes. Ich werde später die Gründe dieser Anschauung darlegen. In die Reihe der Säuren verwies Berzelius das Wasser, in dessen zusammengesetztem Atom er folglich nur ein einziges Sauerstoffatom annahm, da der Quotient des Sauerstoffs vom Wasser, der gegenüber dem Sauerstoff der Basen in den wasserhaltigen Salzen als Säure wirkt, gleich 1 ist; das mit diesem Sauerstoffatom verbundene Gewicht des Wasserstoffs betrachtete er als Summe zweier Atome, während es von den Anhängern Daltons als ein einziges Atom angesprochen wurde. Nach den Ansichten der letzteren sollte also das Wasser die Formel HO = 112,50 haben, da O = 100 und H = 12,50 war; Berzelius stellte im Gegensatze dazu die Formel H_2O auf, deren Gewicht auch gleich 112,50 ist, da O = 100 war, nur wurde der Wert von H = 6,25 [1]).

Aus der Zusammensetzung der Aluminate, in denen der Sauerstoff der Tonerde das dreifache von dem der Basen beträgt, folgerte er unter Zuhilfenahme derselben Regel, daß die Tonerde, trotzdem sie das einzige Oxyd des Aluminiums sei, drei Atome Sauerstoff enthalte; da keine Gegengründe aufstießen, nahm er an, daß das Metall ein Atom allein darstelle, und deshalb gab er bis 1825 der Tonerde die Formel AlO_3, die der SO_3 der Schwefelsäure ähnlich ist.

Diese Regel, um die Anzahl der Sauerstoffatome und das Atomgewicht der Säuren zu deduzieren, der er immer treu blieb und die er immer als wertvolle Anwendung seines Gesetzes über das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen hervorhob, bildete das Fundament beim Aufbau seiner Formeln und ließ ihn in der folgenden Entwicklung und in dem Wechsel seiner Ideen die einheitliche Richtung innehalten. Auf den ersten Blick würde es scheinen, daß diese Regel die beiden Annahmen Thomsons und der anderen Anhänger Daltons mit inbegriffen enthielte, daß nämlich in den wirklichen Basen ein einziges Sauerstoffatom und in den neutralen Salzen ein Atom Basis und ein Atom Säure vorhanden sei.

Diese Auffassung hätte vielleicht auch Berzelius seinem Gesetz über das vielfache Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der

[1]) Man suche bei diesen Zahlen, und besonders bei den Bruchteilen, die sich mit der Vervollkommnung der Analysen in den verschiedenen Arbeiten Berzelius' änderten, keinen historischen Irrtum herauszufinden. Uebrigens kommt es uns nicht darauf an, ob H = 6,25 oder = 6,64 ist, wie man in einer Tafel von Berzelius findet.

Säuren und dem der Basen gegeben, wenn jedes Metall eine einzige Basis gebildet hätte. Da er aber die zwei vom Eisen gebildeten Basen beobachtet hatte, und da es unmöglich war anzunehmen, daß in beiden ein einziges Sauerstoffatom vorhanden wäre, da er überdies der Tonerde drei Sauerstoffatome hatte zuschreiben müssen und da er ferner bemerkt hatte, daß im neutralen schwefelsauren Salz dieser Basis ebenso wie im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd als niedrigsten, und im schwefelsauren Eisenoxyd als höchsten Sättigungszustand der Sauerstoff der Schwefelsäure das dreifache von dem der Basis ausmachte, so kam er zur Ansicht, daß jedes Sauerstoffatom eines basischen Oxyds ein Atom Säure anziehe, um das neutrale Salz zu bilden; deshalb blieb die Regel für ihn immer bestehen und anwendbar, daß die Anzahl der im zusammengesetzten Atom einer Säure enthaltenen Sauerstoffatome von dem hieraus und aus der Sauerstoffmenge der Basis gebildeten Quotienten zu subtrahieren wäre, gleichgültig, welches auch die Anzahl der in den Basen angenommenen Sauerstoffatome gewesen oder ob diese Zahl etwa unbekannt sei.

Aus diesem Grunde blieben die Formeln, welche Berzelius zur Darstellung der in den zusammengesetzten Atomen der Säuren vorkommenden Elementaratome brauchte, konstant und unabhängig von den Aenderungen, denen die Formeln der Basen in den verschiedenen Perioden seines wissenschaftlichen Lebens unterworfen waren.

Was ich oben über die beständige Vorliebe Berzelius für seine Methode, die Sauerstoffatomanzahl in den Säuren aus der Sättigungsfähigkeit abzuleiten[1]), gesagt habe, darf aber nicht zum Glauben verleiten, daß er diese Maßregel einzig und allein angewandt und keinen anderen Stützpunkt für seine diesbezüglichen Ideen gehabt hätte.

Was er gleich anfangs bemerkt, wurde bei ihm immer mehr zur gefestigten Ansicht, daß man sich zur Deduktion der Anzahl der Elementaratome eines zusammengesetzten Atoms nicht auf die Anwendung eines einzigen Kriteriums allein beschränken, sondern daß man alle experimentellen Angaben, alle Analogien erwägen, alle Annahmen diskutieren und nur jene für wahrscheinlich halten müßte, zu der verschiedene Ausgangspunkte führen.

[1]) Mit Sättigungsfähigkeit meine ich das Verhältnis zwischen der Sauerstoffmenge der Säure und der der Basen, trotzdem manchmal auch Berzelius das Verhältnis zwischen dem Gewicht der ganzen Säure und dem des Sauerstoffs der Basen Sättigungsfähigkeit nannte.

Das sagte er klar in der Einleitung zu der französischen Ausgabe seines Beitrages über die Theorie der chemischen Proportionen (Paris 1819), wo er alle seine Gedanken über die atomistische Theorie und deren Anwendungen vereinigte und entwickelte, mit größerer Ausdehnung und Reife, als dies früher in seinem 1813 in Thomsons Journal veröffentlichten Beitrag über die Ursache der chemischen Proportionen geschehen war.

Er drückt sich folgendermaßen darüber aus:

„Ich habe mich bemüht, die Anzahl der Elementaratome in den zusammengesetzten Körpern und das bezügliche Atomgewicht jedes einfachen Körpers zu bestimmen. Einige Chemiker haben über diesen Gegenstand Versuche gemacht in einer willkürlichen Weise, die ich mit dem Geiste der Wissenschaft nicht vereinbar finde. Als ich aber anderseits feste Ausgangspunkte finden wollte, habe ich keinen einzigen entdeckt, der mich in die Lage gebracht hätte, in einer entscheidenden Weise nur eine Sache zu bestimmen. So war ich also gezwungen, eine Menge indirekter Betrachtungen zu sammeln und daraus den Schluß zu ziehen, der mit allen gleichzeitig besser stimmte. Es ist leicht zu verstehen, daß eine solche Methode zu keinen vollständig sicheren Ergebnissen führte und oft unschlüssig blieb zwischen Zahlen, die gleich wahrscheinlich waren und von denen man doch eine in die Tafeln am Ende dieses Werkes einsetzen mußte.“

Man vergesse nicht, daß dies 1818 geschrieben wurde; mit dem Fortschreiten der Wissenschaft konnte er später über mehr Angaben und mehr übereinstimmende Betrachtungen verfügen, und er setzte in diese Methode größeres Vertrauen.

Diese Methode (ich weiß wirklich nicht, ob ich sie zusammenfassend oder auswählend nennen soll) veranlaßte Dumas [1]) zu folgendem Ausspruch: *„Berzelius, der durch ein langes Studium der ureigensten chemischen Phänomene das Wesen jedes Körpers auswendig wußte, bestimmte ohne ausschließliche Regel, nach Gefühl das Atomgewicht jedes einzelnen Körpers und ließ sich im allgemeinen von Analogien leiten, die eine spätere Erfahrung nur bestätigen konnte.“*

Nach dieser kurzen Abschweifung werde ich nun die anderen angewandten Methoden und die anderen von Berzelius befolgten Regeln in Erinnerung bringen, außer derjenigen, die auf die Zu-

[1]) Abhandlung über die Dampfdichte einiger elementarer Körper. Ann. de Chim. et de Phys. Bd. L, Serie 2, 1832, S. 170.

sammensetzung der neutralen Salze gestützt war, um die wahrscheinlichste Sauerstoffatomanzahl in den Säuren und folglich die Gewichte ihrer zusammengesetzen Atome zu berechnen.

Die Anzahl der in einer Säure angenommenen Sauerstoffatome mußte der Bedingung entsprechen, daß sie in einer möglichst einfachen Weise ebenso die Zusammensetzung der neutralen und die der Salze mit Säure- oder Basenüberschuß wie die der Doppelsalze zu berechnen gestattete; die Ergebnisse dieser verschiedenen Angaben mußten alle übereinstimmen, um aufgenommen zu werden. Diese Regel nützte ihm besonders bei einigen Substanzen, die sich wohl mit einigen Metalloxyden verbinden, jedoch keine bestimmten sauren Eigenschaften haben, Substanzen, von deren Salzen man nicht weiß, welche neutral zu nennen wären; förderlich war ihm diese Regel auch bei den Phosphor- und Arsensäuren, bei denen er keine als neutral zu bezeichnenden Salze finden konnte, Salze, die auch gleichzeitig dem Gesetz des ganzen vielfachen Verhältnisses zwischen den Sauerstoffmengen der Säuren und der Basen Genüge geleistet hätten.

Da ich die Anwendungsweise dieser Regel mit einigen Beispielen erläutern muß, werde ich die Gelegenheit ergreifen, um gründlich auseinanderzusetzen — was ich oben nur flüchtig erwähnte — auf welche Gründe er sich bei der Bestimmung der Sauerstoffatomanzahl in der Tonerde und in den eben genannten Säuren des Phosphors und des Arsens stützte, weil dadurch ein helles Licht auf den Ursprung und den Wert des ganzen Formelsystems von Berzelius geworfen wird.

Ich will mit seinen eigenen Worten die Gründe vorbringen, aus welchen heraus er der Tonerde drei Sauerstoffatome zuschrieb.

„Die Tonerde[1]*) gehört nach ihren Eigenschaften zu den Oxyden, die mehr als ein Atom Sauerstoff enthalten, und wir müssen aus ihrem elektronegativen Verhalten in den Verbindungen mit anderen energischeren Basen schließen, daß sie die dreifache Sauerstoffmenge davon enthält, so z. B. bei den Doppelsalzen mit Kali und Natron; bei den Verbindungen, in denen sie in anderen Proportionen vorkommt, ist das Verhältnis ihres Sauerstoffs zu dem der anderen Basen meistenteils ein Vielfaches von 3, wie 6, 9, 12 usw., so bei der Verbindung von Zinkoxyd und Tonerde, dem Ganit, und bei der aus Magnesia und Tonerde bestehenden Verbindung Spinell, Verbindungen, bei denen die*

[1]) Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris 1819, S. 148.

Tonerde als Säure wirkt und die Sauerstoffmenge das sechsfache von dem der Basis beträgt[1]*). Aber in der Beryllverbindung, die, wie wir gesehen haben, wahrscheinlich drei Sauerstoffatome enthält, weist die Tonerde die zweifache Sauerstoffmenge des Berylls auf: all diese Umstände scheinen zu bekräftigen, daß die Tonerde drei Sauerstoffatome enthält.*"

Dieser Schluß diente einerseits als Grundlage für viele Hypothesen über die atomistische Konstitution einiger anderer Körper und wurde anderseits mit dem Fortschreiten der Wissenschaft auf verschiedenen Wegen immer mehr bestätigt, wie wir in der Fortsetzung dieser Abhandlung sehen werden.

Nach wiederholten Versuchen, die Zusammensetzung der Salze der Arsen- und Phosphorsäuren seinem Gesetze anpassend darzustellen, mußte sich Berzelius den Tatsachen fügen und sich überzeugen, daß in den phosphorsauren und arsensauren Salzen, welche wie neutrale Salze wirkten, der Saucrstoff der anhydrischen Säure zu dem der Metalloxyde sich wie 5:2 und in den phosphorigsauren und arsenigsauren Salzen wie 3:2 verhält. Es ist zu bemerken, daß er vor der Arbeit Grahams, den nach Grahams späterem Beweis die Rolle der Basis spielenden Wasseranteil als Kristallwasser in Rechnung stellte (der Leser soll nicht staunen, wenn ich den Gedanken Berzelius' durch seine eigene dualistische Sprache ausdrücke). Da nun das Verhältnis 5:2 oder 3:2 nicht mit einfacheren ganzen Zahlen ausgedrückt werden konnte, war er gleich gezwungen, der Phosphor- und der Arsensäure 5, der phosphorigen und arsenigen Säure 3 Sauerstoffatome zuzuschreiben, auch unabhängig von den anderen Tatsachen, die zu demselben Schlusse führten, wie ich weiter unten auseinandersetzen werde. Als dann im Jahre 1833 Graham bewies, daß drei verschiedene Reihen phosphorsaurer Salze existierten, nämlich normale, Pyro- und Metaphosphate, und daß das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der wasserfreien Phosphorsäure und der Summe des Sauerstoffs der Basen, das basische Wasser mit inbegriffen, bei den ersten 5:3, bei den zweiten 5:2, bei den dritten

[1]) Das glaubte Berzelius bis 1832 auf Grund von Analysen des Jahres 1804. Im Jahre 1832 bewies Abich, daß in dem Spinell, in dem Ganit und in allen isomorphen Aluminaten der Sauerstoff der Tonerde das dreifache von dem der Basis ausmacht. Dieses Ergebnis änderte nicht nur nicht, sondern bestätigte sogar die Meinung Berzelius' über die Anzahl der Sauerstoffatome in der Tonerde. (Siehe Pogg. Ann. XXIII, S. 305 und Jahresbericht von Berzelius, in deutscher Uebersetzung. Tübingen 1833, S. 183 u. 184.)

5 : 1 war, diente dies als Bestätigung für die Anzahl der Sauerstoffatome, welche der wasserfreien Phosphorsäure schon zugeschrieben worden war, da für diesen Gegenstand der Zweifel nicht in Betracht kam, ob einige dieser Salze neutral oder basisch zu nennen wären.

Die Ausnahme, welche die zwei Phosphor- und Arsensäuren von dem Gesetz des vielfachen ganzen Verhältnisses zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen bei den neutralen Salzen machten, wurde von Berzelius mit Staunen und, wie ich zu sagen versucht wäre, mit Widerwillen aufgenommen. — Anfangs kam ihm und anderen Chemikern der Gedanke, daß Arsen und Phosphor ein Sauerstoffatom enthalten könnten, so daß die Phosphor- und Arsensäure[1]) nicht 5, sondern 6 Atome, d. h. dreimal soviel als die Basis enthalten hätten. Diese Annahme stützte sich auf die andere, daß der Stickstoff kein einfacher Körper, sondern das erste Oxyd eines noch nicht isolierten Elementes wäre, so daß folglich die wasserfreie Salpetersäure dieses Element mit 6 Sauerstoffatomen verbunden enthielte, eine Annahme, mit deren Hilfe Berzelius, mit mehreren, die basischen Eigenschaften des Ammoniaks erklärte, und die er ganz zuletzt verließ.

Als diese Annahme fiel, nannte Berzelius die Arsen- und die Phosphorsäuren die einzigen anormalen Säuren; er erklärte diese Anomalie einerseits durch die besondere Neigung dieser Säuren, auch mit den Alkalien basische Salze vom Aussehen der neutralen Salze zu bilden, anderseits durch das Vorhandensein neutraler Salze jener Säuren, deren Zusammensetzung von besonderen Gesetzen geregelt war; und er ersann mehrere Hypothesen, um für die Atome dieser Säuren eine Konstitution zu finden, die verschieden von der der anderen Säuren wäre und der die Ursache einer solchen Anomalie zugeschrieben werden könnte.

Ich will folgende Worte aus dem Versuch über die chemischen Proportionen (Paris 1819, S. 34) anführen, weil sie seinen Gedankengang über besagten Gegenstand klar ausdrücken:

„Die Verbindung der zusammengesetzten Atome folgt einem anderen Gesetze, das ihnen noch engere Grenzen zieht. Ich bemerkte dieses Gesetz bei meinen ersten Versuchen über die chemischen Pro-

[1]) *„Es ist bemerkenswert, daß, wenn man in den Radikalen dieser Säuren ein Fünftel des zur Erzeugung der sauerstoffhaltigeren Säuren erforderlichen Sauerstoffs annimmt, die meisten Anomalien verschwinden, und daß dann diese drei Substanzen denselben Gesetzen wie alle anderen folgen. Trotzdem muß man sich, da die Versuche dies nicht bestätigt haben, an die bekannten Tatsachen halten."* (Essai sur la théorie etc. S. 36.)

portionen, und da ich im Laufe jahrelanger Arbeiten keine Ausnahme aufgefunden hatte, nahm ich seine allgemeine Gültigkeit an. Ich hatte bemerkt, daß in der Verbindung zweier sauerstoffhaltiger Körper das Verhältnis zwischen ihnen ein Vielfaches von 1, 2, 3 usw., d. h. eine ganze Zahl vom Sauerstoff des anderen beträgt.

Wenn die Verbindung zwischen zwei Sulfiden stattfindet, ist der Schwefel des einen ein ganzes Multiplum vom Schwefel des anderen. Daraus zog ich den Schluß, daß die Verbindung zwischen zwei zusammengesetzten Körpern, die das elektronegative Element gemeinsam haben, immer in einem solchen Verhältnis stattfindet, daß das elektronegative Element des einen ein ganzes Multiplum von demjenigen des anderen ist.

Aber trotzdem dieses Gesetz die größte Anzahl Verbindungen von zusammengesetzten Atomen mit den sauerstoffhaltigen Körpern regiert, findet man doch bei den Oxyden im allgemeinen hie und da einige nicht zufällige, lediglich auf gewisse Säuren beschränkte Ausnahmen, mit der gemeinsamen Eigenschaft, daß ihr Radikal zwei Säuren ergibt, bei denen die verschiedenen Sauerstoffmengen sich wie 3 : 5 verhalten. Es sind dies die Säuren des Phosphors, Arsens und des Stickstoffs, wenn man letzteren auch als einfache Substanz betrachtet. Doch auch für diese Säuren gibt es ein Gesetz, das ihre Verbindung mit anderen Oxyden regelt, wonach die Anzahl der Sauerstoffatome im Oxyd ein oder mehrere Fünftel oder seltener ein oder mehrere Zehntel, nämlich $^1/_5$, $^3/_{10}$, $^2/_5$, $^3/_5$ *von der Anzahl der Sauerstoffatome der sauerstoffreicheren Säuren, und* $^1/_3$ *oder* $^2/_3$ *von derselben Anzahl bei den sauerstoffärmeren Säuren beträgt. Wenn also das Gesetz, das die Verbindungen der Atome dieser Säuren mit anderen Oxyden begrenzt, vorläufig nicht dasselbe zu sein scheint, welches die Verbindungen der anderen oxydierten Körper regelt, so rührt dies von dem Umstand her, daß es diesen Säuren eigen ist.*"

Nicht lange nachher bemerkte er, daß die Salpetersäure vom gemeinschaftlichen Gesetz mit inbegriffen wurde, und so beschränkte sich die Anomalie auf die Phosphor- und Arsensäuren, wenn man nur die entschieden sauren Oxyde in Betracht zog. Die Studien Grahams vom Jahre 1833 bestätigten und definierten diese Anomalie besser.

Ich werde nun mit den eigenen Worten von Berzelius jene allgemeine Methode erörtern, welche mehr als alle anderen dazu diente, die Anzahl der Sauerstoffatome bei allen binären Verbindungen dieses Elements zu deduzieren und welche auch auf die Säuren angewandt wurde.

„Wenn ein brennbares Radikal sich mit dem Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen verbinden kann, sucht man diese Proportionen, vergleicht sie und reduziert das Ergebnis dieser Forschung auf die möglichst einfache Atomanzahl. Dann ist es wahrscheinlich, daß diese Zahlen die Sauerstoffatome in jedem verschiedenen Oxydationsgrade anzeigen.“

Wie man leicht sieht, ist dies nichts anderes als eine Uebersetzung jener anderen Regel in die Sprache der Atomtheorie, die ihn bei der Kontrolle und Anwendung — nach Daltons und Wollastons Beispiel — des Gesetzes der vielfachen Proportionen auf die Sauerstoffverbindungen zu den ersten, oben erwähnten experimentellen Arbeiten geführt hatte. Was er z. B. damals in der Form zum Ausdrucke brachte, daß die schweflige Säure den zweiten und die Schwefelsäure den dritten Oxydationsgrad vorstelle, stellte er später so dar, daß die erste 2 und die zweite 3 Sauerstoffatome enthielte. Als genaue Versuche nachwiesen, daß sich der Sauerstoff bei den zwei Säuren des Arsens und des Phosphors wie 3 : 5 verhält, blieb daher Berzelius darüber nicht im Zweifel, daß der phosphorigen und der arsenigen Säure 3 und der Phosphor- und Arsensäure 5 Sauerstoffatome zuzuschreiben wären.

Ueber diesen Punkt drückte er sich folgendermaßen aus: *„Keine Alternative ist möglich; es bleibt nur übrig zu bestimmen, ob das Radikal aus einem oder aus zwei Atomen besteht“* [1]).

So kam er bezüglich der Anzahl der Sauerstoffatome bei den Säuren des Arsens und des Phosphors zu demselben Schluß, einerlei ob er die zwei Oxydationsgrade desselben Elements verglich, oder ob er mit den einfachsten ganzen Zahlen das zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Basen bestehende Verhältnis in den verschiedenen aus solchen Säuren gebildeten Salzen ausdrückte.

„Wenn es geschieht,“ sagte er, *„daß das aus der Oxydationsreihe hergeleitete Resultat mit der Zahl zusammenfällt, die aus der Sättigungsfähigkeit deduziert ist, kann man mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß diese Zahl die richtige ist“* [2]).

Bei der Bestimmung der Anzahl Sauerstoffatome, die in den zusammengesetzten Atomen der anorganischen Säuren, wie des Stickstoffs, des Chlors usw. enthalten sind, kam Berzelius auf den

[1]) Traité de Chimie par Berzelius. IV. deutsche Ausgabe von Valerius übersetzt, Bruxelles 1838, Bd. 2, S. 259.

[2]) loc. cit. S. 259.

beiden angegebenen Wegen — als beide zugänglich waren — immer zu demselben Schluß. Außerdem fand er, daß alle anderen unorganischen Säuren, ausgenommen die des Arsens und des Phosphors, sein Lieblingsgesetz befolgten, d. h. neutrale oder normale Salze bildeten, bei denen der Sauerstoff der wasserfreien Säure durch Division mit dem Sauerstoff der Basis eine ganze Zahl ergab und bei denen dieser Quotient gerade jene Anzahl Sauerstoffatome anzeigte, die man nach Vergleich der verschiedenen Oxydationsgrade des von ihm als Radikal der Säure bezeichneten brennbaren Elements, der Säure, zuschrieb.

Dieser Umstand bestärkte sein Vertrauen zur Deduktionsmethode, die Anzahl der Sauerstoffatome sowohl einer organischen als unorganischen Säure von zwei oder mehr Elementen, aus der Sättigungsfähigkeit allein herzuleiten, falls die anderen Methoden nicht angewandt werden konnten; dies hatte zur Folge, daß die zusammengesetzten Atome aller aktiven wasserfreien Säuren in Berzelius' System vorzugsweise äquivalente Mengen ausdrückten, nämlich Mengen, die sich mit gleichen Quantitäten von Wasser oder irgend einer anderen Basis verbanden, nur mit Ausnahme der als anomal bezeichneten wasserfreien Säuren des Phosphors und des Arsens, deren zusammengesetzte Atome als 1, 2 oder 3 Atome der anderen Säuren angesehen wurden, je nachdem sie sich mit der ein-, zwei- oder dreifachen Menge Wassers oder einer anderen Basis verbanden, wie sich die Atome der Schwefel-, schwefligen, Kohlen-, Salpeter-, Chlor-, Perchlor-, Essig-, Oxalsäure usw. vereinigten.

Die zusammengesetzten Atome aller Salze, wenn man unter die Salze die des Wassers zählt, d. h. die gewöhnlichen Säuren, mußten nach ihm die Atome der wasserfreien Säuren und Basen nebeneinander enthalten, und deshalb waren die Gewichte der Salzatome gleich der Summe der Atomgewichte der wasserfreien Säuren und der Basen, was auch die Anzahl der Elementaratome wäre, die den einen und den anderen zugeschrieben war. Darüber hegte Berzelius nie den geringsten Zweifel, niemals die geringste Unschlüssigkeit, er konnte nicht einmal verstehen, daß man einen Beweis dafür fordern könnte, denn dies bildete die Grundlage und sozusagen die Quintessenz der dualistisch-additionellen Theorie, die mit allen seinen Ideen, allen seinen Meinungen unzertrennlich verbunden war.

Während seines langen wissenschaftlichen Lebens bewahrte er beständig die Auffassung, die er in seiner ersten Darstellung der Atomtheorie mit den nachfolgenden Worten ausdrückte und die er in all seinen späteren Abhandlungen treu wiederholte.

„Wenn Atome von zwei verschiedenen Körpern verbunden sind, entsteht ein zusammengesetztes Atom, wobei wir annehmen, daß diese die Verbindung bewirkende Kraft die Wirkung aller jener Umstände weitaus übertrifft, welche die verbundenen Atome mechanisch zu trennen trachten.

Dieses zusammengesetzte Atom muß in mechanischer Hinsicht als ebenso unzersetzbar angesehen werden wie das elementare Atom.

Diese zusammengesetzten Atome verbinden sich mit anderen zusammengesetzten Atomen, woraus noch komplexere Atome entstehen. Wenn diese miteinander zusammentreten, bilden sie Atome von einer noch komplizierteren Zusammensetzung. Es ist überaus wichtig, diese verschiedenen Atome zu unterscheiden. Wir werden sie in Atome erster, zweiter, dritter Ordnung usw. einteilen.“ (Essai sur la théorie des proportions. Paris 1819, S. 26.)

Außer den beiden eben angeführten Hauptmethoden, um die Anzahl Sauerstoffatome bei den wasserfreien Säuren zu zählen, griff Berzelius oft zu anderen Hilfsmethoden, besonders wenn die zwei ersten nicht gleichzeitig angewandt werden konnten oder zur wechselseitigen Kontrolle nicht ausreichten.

Im Falle einiger wasserfreien Säuren, bei denen die erforderlichen Angaben zur direkten Bestimmung der wahrscheinlichen Anzahl Sauerstoffatome ihrer zusammengesetzten Atome aus der Oxydationsreihe fehlten, teils weil sie als Säuren die einzigen Oxydationsgrade der bezüglichen Radikale darstellten, teils aus anderen Gründen, hier ergänzte er dieses Fehlen manchmal durch das Studium der Schwefelverbindungsreihe, in der nicht selten Stellen existierten, die denjenigen entsprachen, welche in der Reihe der Sauerstoffverbindungen fehlten; öfters behalf er sich mit der Analogie dieser mit anderen Säuren, von denen man die Anzahl Sauerstoffatome hatte bestimmen können, indem man verschiedene Gesichtspunkte zugleich heranzog.

Er trachtete sogar, jenes Unbestimmte und Unsichere, das in der Schätzung solcher Analogien lag, zu vermindern, indem er aus den bekannten Tatsachen und aus mehr oder weniger wahrscheinlichen Hypothesen einige allgemeine Regeln über die beschränkte Anzahl der in Verbindung tretenden Atome sowie über das Verhältnis zwischen dieser Zahl und den Eigenschaften der entstehenden Verbindungen folgerte.

Schon bei den ersten Schritten in der Anwendung der atomistischen Theorie, bei der Interpretierung der chemischen Tatsachen fand

er den Beweis, daß *„die Körper von unzertrennlichen Atomen gebildet sind, als unzureichend; denn,“* setzt er fort, *„daraus würde nicht folgen, daß die Phänomene der chemischen Proportionen, besonders diejenigen, die wir in der anorganischen Welt beobachtet haben, notwendig stattfinden müssen. Es bedarf noch der Existenz gewisser Gesetze, welche die Zusammensetzung der Atome regeln und ihrer Anzahl gewisse Grenzen setzen; denn es leuchtet ein, daß, wenn eine unbestimmte Anzahl Atome eines Elements sich mit einer gleichfalls unbestimmten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes verbinden könnte, dann eine ebenso unendliche Anzahl von Verbindungen entstehen würde, zwischen denen der Unterschied in den bezüglichen Mengen der bildenden Prinzipien so klein wäre, daß er sich unseren Forschungen entziehen würde. ... In der Kenntnis der Gesetze, nach welchen die Verbindungen sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Atome in der anorganischen Welt begrenzt sind, besteht die Theorie der chemischen Proportionen.*

Wir kennen die Ursache der Grenzen nicht, welche den Verbindungen der Atome untereinander gezogen sind, und wir können noch keine annehmbare Hypothese auf diesen Gegenstand hin wagen. Vielleicht wird dieses Kapitel zukünftig aus dem Studium der geometrischen Form der zusammengesetzten Atome neues Licht empfangen.“

Aus den letzten Worten ersieht man leicht, daß die Ideen Wollastons, welche durch die von mir S. 20 angeführten Worte ausgedrückt und in derjenigen Abhandlung enthalten sind, aus welcher Berzelius die erste Kenntnis der Atomtheorie schöpfte, in seinem Geist nicht unwirksam geblieben waren[1]). Außerdem war er davon überzeugt, daß diese Gesetze über die Anzahl der zusammentretenden

[1]) Ich will hier eine Anmerkung anführen, die Berzelius auf S. 24 seiner Untersuchungen über die Theorie der chemischen Proportionen (Paris 1819) machte, um zu beweisen, wie er nach allen Seiten hin die von Wollaston angedeutete (siehe S. 20) geometrische Atomhypothese entwickelte und diskutierte und die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Studium jener Tatsachen richtete, die später zur Entdeckung des Isomorphismus und der Beziehungen zwischen den Atomvolumen führten und die vielleicht bald eine Theorie herbeiführen werden, welche die atomistische Konstitution mit der kristallinischen Form der Verbindungen in Beziehung bringt.

„Was die relative Größe der einfachen Atome betrifft, haben wir keine festen Gründe, um unsere Annahmen zu stützen. Es ist möglich, daß alle von derselben Größe sind, aber in diesem Falle ist schwer zu ergründen, warum sie nicht gleich schwer sind, um so mehr, als die Versuche Newtons über das Pendel zeigen, daß dieselbe Menge Materie gleich schwer ist, und

Atome den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Verbindungen und ihrer Konstitution enthalten und erklären müßten. „*Die Anzahl der einfachen Atome in einem zusammengesetzten Atom,*“ sagte er, „*muß notwendig auf die Form eines solchen zusammengesetzten Atoms und folglich auf seine Eigenschaften wirken; es ist erlaubt zu glauben, daß die Oxyde, welche dieselbe Anzahl Sauerstoffatome enthalten, einige allgemeine Eigenschaften gemeinsam haben, die sie von denen mit mehr oder weniger Sauerstoffatomen unterscheiden, und aus denen man bei Ermanglung anderer Angaben mit genügender Wahrscheinlichkeit auf die in einigen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffatome schließen kann.*“

Die strenge, induktive Logik hätte gewiß erfordert, daß die Anzahl der in einer sehr großen Anzahl von Verbindungen enthaltenen Atome auf sicherer Grundlage einwandfrei festgestellt worden wäre, um dann die Gesetze zu gewinnen, welche diese Anzahl und ihre Beziehungen zu den Eigenschaften der Körper regeln. Aber der Stand der Wissenschaft in dem Augenblicke, als Berzelius die Anwendung der Atomtheorie vorzunehmen begann, erlaubte ihm nicht, diese strenge Methode zu befolgen. „*Da er keinen einzigen Ausgangspunkt zur Bestimmung*

---

bei den Atomen kann die Schwierigkeit nur durch die Porosität des Stoffs erklärt werden. Es ist auch möglich, daß sie innerhalb gewisser Grenzen von verschiedener Größe sind, und daher kann der Unterschied in den regelmäßigen Formen, welche die meisten anorganischen Verbindungen annehmen, herrühren; denn wenn alle Atome dieselbe Größe hätten, müßte eine gleiche Zahl verschiedener Atome, in ähnlicher Weise verbunden, den zusammengesetzten Atomen eine ähnliche Form erteilen; so daß z. B. die integrierenden Moleküle des wasserfreien schwefelsauren Kalks, des schwefelsauren Baryts und des schwefelsauren Strontians alle dieselbe Form haben müßten, da die Anzahl ihrer Atome und ihre Verbindungsweise wahrscheinlich gleich ist.

Zu gleicher Zeit handelt es sich darum zu wissen, ob die Größe (Volumen) dieser Atome im Verhältnis zu ihrem Gewichte steht, was schwer anzunehmen geht, denn in diesem Falle würde das Atom des Platins 182,5mal, dasjenige des Sauerstoffs 15mal größer als das des Wasserstoffs sein. Wir finden dagegen, daß wenn das Wasser, das wir als aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehend betrachten, kristallisiert, die Kristalle dieselben Winkel annehmen, die aus der Nebeneinanderstellung von drei Kugeln gleicher Größe entstehen würden, oder die in einer Kristallform vorkommen, welche aus der Vereinigung vieler aus gleichen Kugeln gebildeten Moleküle entstehen. Will man also die verschiedenen Gründe erwägen, die unseren diesbezüglichen Hypothesen zugrunde liegen könnten, so wird sich keine finden, welche die Wage nach einer Seite hin sinken läßt; das fortgesetzte Studium der Kristallotomie, der primitiven Formen und der integrierenden Moleküle wird ohne Zweifel unsere Kenntnisse in diesem Punkte mit der Zeit erweitern.“

der Atomanzahl in den Verbindungen hatte entdecken können (ich drücke mich hier mit seinen eigenen oben angegebenen Worten aus), *mußte er eine Menge indirekter Betrachtungen zusammentragen und denjenigen Schluß annehmen, der mit allen gleichzeitig stimmte,*" und oft mußte er unter diesen Betrachtungen einige Annahmen über die Grenzen der in Verbindung tretenden Atome und über den Zusammenhang einer solchen Anzahl mit den Eigenschaften der Verbindungen machen. Dabei scheint es wirklich, daß er sich im Kreislaufe bewegte, als er zur Bestätigung der in einigen Verbindungen angenommenen Atome jene Gesetze anführte, die er später aus der Vergleichung derselben Zahlen bekräftigt fand. Man darf aber Berzelius nicht vorwerfen, daß er anfangs aus einer kleinen Anzahl besonderer Tatsachen Schlüsse gezogen und sich bemüht hatte, ihre Gesetze und Gründe durch Erfindung von Hypothesen zu erraten; denn auf diese Weise wird der Fortschritt der Wissenschaft gefördert und werden neue Forschungsgebiete eröffnet, besonders in der Chemie[1]), in der sich die Tatsachen nur dem zeigen, der sie sucht. Wichtig ist es, den aus wenigen Tatsachen gezogenen Schlüssen und den Hypothesen nur einen solchen Wahrscheinlichkeitsgrad zu geben, wie sie ihn haben, und man darf keineswegs an ihnen hartnäckig festhalten, ohne sie modifizieren oder fallen lassen zu wollen, wenn es der Fortschritt der Wissenschaft erfordert. Diese Maxime befolgte und predigte Berzelius stets, wie man leicht den folgenden Auszügen aus der Einleitung seines mehrmals angeführten Buches Ueber die Theorie der Proportionen entnehmen kann.

„Es ist unmöglich, die Kenntnis einer Menge Phänomene zusammenzufassen, ohne sie unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen, und wenn man diese Verhältnisse gefunden hat oder gefunden zu haben glaubt, ist es ebenso unmöglich, keine Hypothesen über ihre Ursachen aufzustellen. Diese Denkweise diene mir als Entschuldigung, wenn ich in den nächsten Zeilen die Mitteilung einer kleinen Anzahl von Tatsachen und von Gesetzen, welche diese Tatsachen zu regeln scheinen, mit einer großen Anzahl Vermutungen über ihre inneren Ursachen vermischt habe.

---

[1]) Folgende Worte Berzelius' enthalten sowohl damals als auch heute gültige Wahrheiten: *„Man kann dem menschlichen Urteil die Fähigkeit nicht absprechen, aus indirekten Umständen die Existenz von Tatsachen zu induzieren, die augenblicklich nicht direkt bewiesen werden können. Zwar kann man von dieser Fähigkeit einen übertriebenen Gebrauch machen, doch soll diese Befürchtung ihre Anwendung in der Chemie nicht ganz ausschließen, wo sie notwendiger als in vielen anderen Wissenschaften ist.*" (Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris 1814, S. 121.)

Ich lege diesen Vermutungen keine größere Bedeutung bei, als einer jeglichen Hypothese zukommt; ich bin nicht ganz überzeugt, daß sie dem inneren Wesen der Sachen entsprechen, nur habe ich ihre Möglichkeit zeigen wollen. Viele andere Annahmen werden gewiß mit der Zeit auftauchen; das Feld, wo die Versuche aufhören, ist so weit, die individuellen und divergenten Auffassungen der Gelehrten führen die einzelnen auf so verschiedene Wege, daß sich sehr viele der Wahrscheinlichkeit entsprechende Erklärungsweisen bilden werden.

Die einzig richtige Art, die Theorie der Wissenschaft zu studieren, wird wie bisher sein, alle verschiedenen Mittel zu suchen, um die Phänomene zu erklären, ihre Wahrscheinlichkeiten zu vergleichen, doch darf man nie überzeugt sein, daß eine auch sehr wahrscheinliche Erklärung sicher sei; sonst wird man zwischen dem, was wir als sicher und dem, was wir als einfach wahrscheinlich kennen, nie die Grenzen ziehen können, und jeder theoretische Versuch würde uns irreführen. Es gilt von den Hypothesen im Reich der Wissenschaft dasselbe wie von den Gerüchten in der Politik; sie haben immer eine gewisse Basis, die sie wahrscheinlich machen, doch wäre es gefehlt, ihnen vollen Glauben zu schenken, bevor sie ganz bestätigt sind.

Viele englische Gelehrte haben mir vorgeworfen, allgemeine Schlüsse aus einer zu kleinen Anzahl besonderer Tatsachen gezogen zu haben. Dieser Vorwurf ist nicht ganz grundlos, doch wer eine Forschung beginnt, muß ihn zu tragen wissen. Unser einziger Ausweg ist, aus der gewonnenen Erfahrung allgemeine Schlüsse zu ziehen, und letztere dann durch die neu erlangte Erfahrung zu kontrollieren, wodurch unsere Schlüsse manchmal bestätigt, manchmal entwertet werden."

Diesen guten Maximen wissenschaftlicher Logik blieb er treu genug (nur nicht in dem, was mit seinem, für ihn diskussionslos als sicherer Ausgangspunkt geltenden additionellen Dualismus in engem Zusammenhang stand); mehrfach modifizierte und änderte er völlig seine Annahme über die Gesetze betreffs der Grenzen der in Verbindung tretenden Atomzahlen und betreffs des Einflusses dieser Anzahl auf die chemischen Eigenschaften der entstehenden Produkte; so gelangte er nach und nach zu einem System von Formeln und Atomgewichten der Elemente, das alle bekannten Tatsachen in Betracht zog und in der wahrscheinlichsten Weise erklärte, soweit es seine unerschütterliche Anhänglichkeit an den additionellen Dualismus gestattete.

Wohl beeinflußten diese angedeuteten Modifikationen einige Teile der Theorie der Proportionen, die den Metalloxyden zugewiesene Kon-

stitution und auch einigermaßen die Art der Bestimmung der Radikalmenge im Atom mancher Säuren, doch nie die Bestimmung der Anzahl der Sauerstoffatome, die in solchen zusammengesetzten Atomen enthalten sind, und folglich ebensowenig die Bestimmung der Gewichte der letzteren mit Bezug auf dasjenige des Sauerstoffs.

Seine diesbezüglichen Folgerungen setzten nur die zwei Hypothesen voraus:

I. Als Zahl der Sauerstoffatome in einer Säure ist diejenige zu betrachten, welche in der einfachsten Weise und mit ganzen Zahlen, gleichzeitig sowohl die Verhältnisse zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basen bei den verschiedenen Salzen, als auch die Verhältnisse zwischen den verschiedenen, mit demselben Gewicht Radikal in der Säure und in den anderen Endgliedern der Oxydationsreihe verbundenen Sauerstoffmengen ausdrückt.

II. Die Säuren, die eine gewisse Summe allgemeiner Eigenschaften gemeinsam haben, enthalten dieselbe Anzahl Sauerstoffatome.

Die von Berzelius anfangs, wie Dumas mit Recht sagte, dem Gefühl nach erratenen Analogien wurden später größtenteils bestätigt und stellten im Vereine mit dem Isomorphismus von Mitscherlich sichere Merkmale dar; außerdem dienten sie meistenteils als Hilfsmethoden, um die einer Säure schon zugeschriebene atomistische Konstitution wieder zu kontrollieren, und in den seltensten Fällen bildeten sie das einzige oder das hauptsächlichste Deduktionsargument.

Die auf S. 39 angestellten Erörterungen über den Umstand, daß nämlich die Gewichte der zusammengesetzten Atome der Säuren und die darin angenommene Anzahl Sauerstoffatome den Grundstein des Formelgebäudes[1]) von Berzelius in der unorganischen und organischen Chemie bildeten, werden durch das eben Gesagte in ihren Beweggründen klarer, und die obigen Darlegungen werden ferner bei Beschränkung auf ihre tatsächliche Grenze den Anteil beleuchten, den in der Einheitlichkeit seines Systems die von ihm vorgezogene Regel zur Deduktion der Gewichte der zusammengesetzten Atome der Säuren aus der Sättigungsfähigkeit einnahm. In der Fortsetzung dieser Abhandlung, und besonders bei Erörterung der Anwendung der Atomtheorie auf die organische Chemie und des Entstehens der von Gerhardt als Ausgangspunkt für seine Reform benutzten Formeln, wird es dem

[1]) Wenn ich hier und anderswo von Formeln spreche, so meine ich die von solchen Formeln dargestellten Begriffe, nämlich die Konstitution und das den Atomen der zusammengesetzten Körper zugeschriebene Gewicht und deshalb auch die Theorien und die Betrachtungen, auf die jene sich gründen.

Leser klar werden, warum ich mich so lange bei diesem Gegenstand aufhielt und weshalb ich mich sogar zu Umschweifen verleiten ließ.

Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Bor- und die Kieselsäure zu sagen. Diese boten Berzelius die geringste Anzahl Daten, um das Gewicht und die Konstitution ihrer Atome zu bestimmen. Er konnte sich nicht auf die Oxydationsreihe berufen, weil sie die einzigen gut definierten Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Bor und dem Silizium waren, die er kannte; die Anzahl Salze, die sie, besonders die Kieselsäure, mit denselben Basen bildeten, war so groß und ihre Zusammensetzung so verschieden, daß sie mit derselben Einfachheit erklärt werden konnten, ob man der Säure 1, 2, 3 oder 6 Sauerstoffatome zuschrieb. Es war zum Beispiel nicht leicht zu sagen, welches von den Silikaten das mehr oder weniger neutrale wäre. Weder die eine noch die andere bot ihm eine genügende Summe von Analogien mit anderen Säuren; nicht einmal nach der Entdeckung des Isomorphismus hatte er Angaben, die seine Ungewißheit verminderten; und den Daten, welche aus der Dampfdichte der zusammengesetzten Körper deduziert waren, gab er einen ganz sekundären Wert, wie wir weiter unten noch sehen werden. Er griff zur Hypothese, die ihm die einfachste schien und nahm sowohl in der Borsäure [1]) als auch in der Kieselsäure 3 Sauerstoffatome an. Zur Stütze dieser Annahme führte er für die Borsäure die Zusammensetzung der Doppelfluoride an, bei denen das Fluor des Borfluorids das Dreifache von dem des Metallfluorids ausmacht, und er verstieß diesmal gegen das von Dumas hinsichtlich der Dampfdichte des Borfluorids und Borchlorids aufgestellte Argument nicht; bei der Kieselsäure berief er sich hauptsächlich auf die zwischen der doppelschwefelsauren Tonerde sowie dem doppelschwefelsauren Kali (Alaun) und der Doppelverbindung von Tonerde und Kalisilikat (Feldspat), seiner Meinung

[1]) Berzelius glaubte anfangs, daß in der Borsäure 6 Sauerstoffatome enthalten wären, weil er den Borax als das Prototyp der neutralen Borate aufgestellt hatte; er wurde anderer Meinung, als er viele Borate kennen lernte, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis betrug, nämlich das von Woehler entdeckte Magnesiumsalz, das von Rose erhaltene Silbersalz und das Natriumsalz, das er selbst durch Einwirkung des Borax auf das kohlensaure Natron sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege herstellte. Dann betrachtete er den Borax als ein Doppelsalz (saures Salz), trotzdem er wie die doppeltkohlensauren Salze der Alkalimetalle alkalisch reagiert. Das hier Angeführte beweist immer mehr, wie er die Argumente vorzog, die aus dem Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis in den wirklichen neutralen Salzen folgten.

nach der verbreitetsten Kieselverbindung im anorganischen Reich, herrschende Analogie in der Zusammensetzung. Wenn man im Silizium 3 Sauerstoffatome annimmt, wird die Zusammensetzung des Feldspats KO, $SiO_3 + Al_2O_3$, $3\,SiO_3$ derartig ausgedrückt, daß man, *„wenn man das Silizium mit dem Schwefel vertauscht, den Alaun* (trocken) *erhält“* = KO, $SO_3 + Al_2O_3$, $3\,SO_3$. *„Wenn man dagegen annehmen wollte, daß die Kieselsäure 2 Sauerstoffatome enthält, würde die Formel des Feldspats* $2\,KO, 3\,SiO_2 + 2\,Al_2O_3, 9\,SiO_2$ *sein, dessen letztes Glied 2 Atome Basis und 9 Atome Säure enthält. Nun bieten die anderen bisher bekannten Verbindungen kein Beispiel von einer solchen Zusammensetzung“* (Traité de Chimie, Bruxelles 1838, Bd. 2, S. 269). Dieser Betrachtung legte er so viel Wert bei, daß er jeden anderen, aus anderen Tatsachen gezogenen Schluß zurückwies. *„Wenn wir,“* sagte er weiter, *„unsere Aufmerksamkeit auf die Verbindungen des Siliziums mit den Halogenen, besonders mit dem Fluor richten und die Proportion in Betracht ziehen, nach welcher das Fluorsilizium sich mit anderen fluorsauren Salzen verbindet, fühlt man sich sehr geneigt, das Fluorsilizium als eine Verbindung von 4 Atomen Fluor und 1 Atom Radikal zu betrachten und folglich in der Kieselsäure 2 Sauerstoffatome anzunehmen, so daß nur die absurde Formel des Feldspats, zu der eine solche Hypothese uns führt, imstande ist, ihre Annahme zu verhindern. Wie dem auch sei, man weiß wirklich nicht, warum diese Verbindungen* (doppelfluorsaure Salze) *beim Bor dasselbe Resultat wie die Säure geben, während bei der Kieselsäure das Gegenteil in einer so offenen Weise geschieht.“* Es ist aber zu bemerken, daß Berzelius, obgleich er dem Argument der Zusammensetzung des Feldspats einen so hohen Wert zuschrieb, der daraus gezogenen Folgerung nur einen mittelmäßigen Wahrscheinlichkeitswert beilegte, wie aus folgenden Worten ersichtlich ist: *„Die Bestimmung der Anzahl Atome bei der Kieselsäure ist mit großer Ungewißheit behaftet und ist sozusagen allein auf wahrscheinliche Annahmen gegründet.“* Außerdem war die der Kieselsäure zugeschriebene Konstitution von den anderen Teilen seines Formelsystems unabhängig und konnte folglich ohne Beeinträchtigung des Ganzen verändert werden. In der Tat, als zu den von Gaudin[1]), Kühn[2]), Einbrodt[3]), Nau-

[1]) Ann. de Chimie et de Physique Bd. LII (1833), S. 113. — Untersuchungen über die innere Beschaffenheit der definierten anorganischen Körper usw.

[2]) Stöchiometrie III.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 333.

mann[1]), Brooke, Miller, Gmelin und von mir gebrachten Argumenten, zugunsten der Formel SiO_2, der von Marignac[2]) entdeckte Isomorphismus der fluorkieselsauren Salze mit den fluorzinnsauren Salzen und der von Gustav Rose[3]) in gewissen Fällen bewiesene Isomorphismus von Zinn- und Kieselsäure hinzutrat, da glaubten die treuesten Anhänger des atomistischen Systems von Berzelius, dessen System zu vervollständigen, indem sie die von ihm für das Silizium gewählte Formel verließen und dafür diejenige mit 2 Sauerstoffatomen annahmen.

Um dies zu bewirken, hatte der im Jahre 1833 von Baudin gegebene Beweis mittels der schon bekannten Gasdichten des fluorsauren und salzsauren Siliziums, hatte der von mir im Mai 1858 gelieferte Beweis nicht genügt, bei dem ich die Bestimmungen der Dampfdichten der Kieselsäureester und deren Bildung durch die Wirkung chlorsauren Siliziums auf die Alkohole benutzte; denn beide Beweise waren auf die direkte und strenge Anwendung der Theorie Avogadros und Ampères gestützt, nämlich auf die Theorie der Proportionalität der molekularen Gewichte mit den Gasdichten sowohl bei den einfachen als bei den zusammengesetzten Körpern; und diese Theorie war, wie wir in der Fortsetzung noch nachweisen werden, bis dahin nicht allgemein angenommen und von keinem anderen Chemiker streng angewandt worden; nicht einmal von Dumas, der sich auf die Durchforschung jener Formel beschränkt hatte, welcher einfachere numerische Verhältnisse zwischen den Volumen der Bestandteile und der Verbindungen entsprachen, Dumas, der die Berzeliussche Formel SiO_3 der anderen SiO oder Si_2O_2 vorzog und auch auf dieser nicht bestand[4]); und nicht einmal von Gerhardt, der für die Kieselsäure die von Dumas vorgeschlagene und von Ebelmen[5]) ange-

[1]) Mitteilung über die Dampfverdichtungen. Nuovo Cimento Bd. VII, Mai 1858.

[2]) Archives des sciences physiques et naturelles Nouvelle période tome 2° (Juni 1858), S. 89.

[3]) Ueber den Isomorphismus der Zinnsäure, der Kieselsäure und der Zirkonsäure (Zirkonoxyd). Pogg. Ann. d. Physik u. Chem. Bd. CVII (1859), S. 602. Rose bewies den Isomorphismus der Zinnsäure mit der Verbindung ZrO_2SiO_2 (Zirkon oder Hyazinth).

[4]) Dumas stellte das Aequivalent des Siliziums mit der Zahl 21 dar, und adoptierte folglich für die Kieselsäure die Formel SiO_3 (Compt. rend. de l'Acad. des sciences, séance du 9 nov. 1857). Dies ging so weit, daß er die Theorie Avogadros und Ampères ganz aufgegeben hatte, die Theorie, die seine ersten Arbeiten über die Dichte der Dämpfe veranlaßt hatte.

[5]) Ann. de Chimie et de Physique Bd. XVI, III. Serie, S. 129.

nommene Formel SiO gebrauchte und die Theorie Avogadros nur in einigen Fällen nnd indirekt anwandte und sie sogar im allgemeinen in der deutlichsten Weise bekämpfte [1]). — Um die Formel SiO_2 in Aufnahme kommen zu lassen, galten bei den Chemikern einzig Gründe derselben Art, wie jene, die Berzelius bei der Wahl seiner Formeln leiteten.

Mit dem Fortschritt der Wissenschaft geschah es, daß einerseits der Isomorphismus der Verbindungen des Siliziums mit denen des Zinns das Gewicht der Argumente vergrößerte, die aus der Zusammensetzung der fluorkieselsauren Salze deduziert wurden und die von Berzelius selbst zugunsten der Formel SiO_2 hervorgehoben worden waren, anderseits verminderte die Diskussion über die Zusammensetzung der kieselsauren Salze den Wert des einzigen, von ihm aus der Zusammensetzung des Feldspats hergeleiteten Arguments zugunsten der anderen Formel SiO_3: mit Recht kann man also sagen, wenn Berzelius bis zum Jahre 1858 gelebt hätte, so würde sich in seinem Geiste die Meinung befestigt haben, daß die Kieselsäure 2 und nicht 3 Sauerstoffatome enthalte. Daß man durch die Anwendung der Theorie Avogadros auch in diesem Falle zu demselben Schlusse gelangte, zu dem die rein chemischen Gründe und der Isomorphismus führten, zeigt sich auch noch an anderen Beispielen, wo die Ergebnisse dieser Theorie mit allen physikalischen und chemischen Angaben übereinstimmen, wenn sie nur frei vom Vorurteil des additionellen Dualismus gedeutet werden, und sie trugen deshalb mehr als die physikalisch-mathematischen Demonstrationen dazu bei, das Vertrauen der Chemiker, von 1858 an, immer mehr zu erringen. Dies werden wir an einer angezeigteren Stelle bei der Fortsetzung dieser Abhandlung nachweisen. Indessen werde ich die Vorstellung dieses Hauptteiles des Berzeliusschen Formelsystems, der sich auf die Anzahl der Sauerstoffatome bei den Säuren und auf die Gewichte ihrer zusammengesetzten Atome bezieht, mit einigen numerischen, aus irgend einer Ausgabe seines Handbuches der Chemie gezogenen Beispielen schließen, womit ich vieles aus dem Folgenden kürzer zum Ausdrucke bringen zu können vermeine. (Siehe Tabelle S. 58.)

---

[1]) Diese Andeutung genügt, um die Wahrheit dessen zu beweisen, was ich in meinem Briefe an De Luca vom 12. März 1858 sagte und auf dem chemischen Kongreß von 1860 in Karlsruhe ausführlicher auseinandersetzte: nämlich daß es ein Irrtum ist, sowohl Gerhardt als Wiederhersteller der Theorie Avogadros zu betrachten, als zu glauben, daß er sich zum atomistischen System von Berzelius wieder bekehrt hätte.

Namen der Säure	Anzahl der in ihrem zusammengesetzten Atom angenommenen Sauerstoffatome	Gewicht einer solchen Sauerstoffatomanzahl, wenn das Gewicht eines einzigen Sauerstoffatoms = 100 ist	Gewicht des Radikals in Verbindung mit dem vorhergehend angegebenen Gewicht an Sauerstoff	Gewicht des zusammengesetzten Atoms der Säure, natürlich mit Bezug auf das Sauerstoffatom = 100
Wasser	1	100	+ 12,48	= 112,48
Salpetersäure . .	5	500	+ 177,04	= 677,04
Salpetrige Säure .	3	300	+ 177,04	= 477,04
Chlorsäure . . .	5	500	+ 442,65	= 942,65
Chlorige Säure . .	3	300	+ 442,65	= 742,65
Phosphorsäure . .	5	500	+ 392,28	= 892,28
Phosphorige Säure	3	300	+ 392,28	= 692,28
Arsensäure . . .	5	500	+ 940,08	= 1440,08
Arsenige Säure . .	3	300	+ 940,08	= 1240,08
Schwefelsäure . .	3	300	+ 201,16	= 501,16
Schweflige Säure .	2	200	+ 201,16	= 401,16
Selensäure . . .	3	300	+ 494,58	= 794,58
Selenige Säure . .	2	200	+ 494,58	= 694,58
Kohlensäure . . .	2	200	+ 76,44	= 276,44
Oxalsäure . . .	3	300	+ 152,88	= 452,87
Borsäure	3	300	+ 136,20	= 436,20
Tonerde	3	300	+ 342,33	= 642,33

Ich werde nun die Gründe angeben, weswegen die im zusammengesetzten Atom der Säuren vorkommende Radikalmenge, die von den Anhängern Daltons und Wollastons immer als ein einfaches Atom betrachtet wurde, von Berzelius statt als einziges Atom nun als Summe zweier Atome angesehen wurde, und ich werde mich bemühen, die Wirkungen dieser Anschauung auf sein ganzes Formelsystem, d. h. auf die Art, wie er die atomistische Theorie entwickelte und anwandte, klar auseinanderzusetzen.

Fast gleichzeitig bekam Berzelius Nachricht von der atomistischen Theorie Daltons und von dem Volumengesetz Gay-Lussacs, welch letzteres am Schlusse der Abhandlung „Ueber die Verbindung der gasförmigen Substanzen miteinander", der philomathischen Gesellschaft von Paris den 31. Dezember 1808 vorgelesen und 1809 herausgegeben (Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, Paris 1809, Bd. 2, S. 207), folgenderweise zusammengefaßt wurde:

„Ich habe in dieser Abhandlung gezeigt, daß die Verbindungen der gasförmigen Substanzen miteinander immer in den einfachsten Verhältnissen geschehen und derartig, daß, wenn man das Volumen der

einen als Einheit setzt, das andere 1 oder 2 oder höchstens 3 beträgt. Diese Volumenbeziehungen bemerkt man bei den festen und flüssigen Substanzen nicht (l. c. S. 233). *Die scheinbaren Zusammenziehungen des Volumens bei den Gasverbindungen haben auch einfache Beziehungen zu dem Volumen eines dieser Gase, und diese Besonderheit ist auch den gasförmigen Substanzen eigen*" (l. c. S. 234).

In demselben Band folgt die Abhandlung Ueber Dampf und Gas der salpetrigen Säure (Stickstoffdioxyd) als eudiometrisches Mittel betrachtet, und unmittelbar darauf finden sich 2 Tafeln (S. 252) mit der Zusammenfassung aller Versuche, aus denen jenes Gesetz deduziert worden war; die eine dieser Tafeln gibt eine Uebersicht Ueber die Dichten der verschiedenen einfachen oder zusammengesetzten gasförmigen Substanzen, in der die experimentell festgestellten Dichten der Verbindungen mit den mittels der Proportion der Elemente aus der Volumenkontraktion gewonnenen Dichten verglichen werden; die andere Tafel enthält Daten Ueber die Proportionen vieler Verbindungen, deren Elemente gasförmig sind, in Volumen und in Gewichten ausgedrückt.

In seinem mehrmals zitierten, in den Annales de Chimie im Januar 1811 (Bd. 77, S. 76) erschienenen Briefe an Berthollet schrieb Berzelius über diesen Punkt folgendes:

„Erst letztens habe ich Gelegenheit gehabt, das interessante Werk des Herrn Gay-Lussac über die Volumina der Gase bei ihrer Verbindung zu lesen. Es leuchtet ein, daß diese Versuche einen Teil der Ideen, welche ich Ihnen mitzuteilen die Ehre hatte, bestätigen."

Er schätzte sie tatsächlich sehr hoch. In der ersten Periode (von 1809—1813), während der er sich mit der Sammlung experimenteller Angaben über die chemischen Proportionen befaßte, machte er viel Gebrauch von den Resultaten Gay-Lussacs über die relativen Volumina und die Dichten der zusammentretenden Basen, um damit die Gewichtszusammensetzung einiger Körper zu berechnen und um die mit Hilfe verschiedener Methoden gewonnenen Rechnungsergebnisse anderer Forscher zu bestätigen oder richtigzustellen. In der darauffolgenden Periode, als er dank der Anwendung der atomistischen Theorie zur Erforschung der Ursache des gesammelten Tatsachenmaterials schreiten konnte, nahm er sich vor, gleichzeitig die Beziehungen zwischen den von Proust, Wenzel, Richter, Dalton und den von ihm selbst entdeckten Gewichten und jenen so einfachen, von Gay-Lussac bei den Volumen im gasförmigen Zustande gefundenen Werten festzustellen.

Diese Absicht verwirklichte und entwickelte er in seinem Versuch über die Ursache der chemischen Proportionen und über einige damit verbundene Umstände, mit dessen Veröffentlichung er im November 1813 in Thomsons Journal begonnen hatte.

Zu diesem Zweck machte er sich eine von Dalton übernommene Idee zu eigen, die Dalton viele Jahre vorher angestrebt, dann verworfen und bekämpft hatte, daß nämlich gleiche Gasvolumina bei gleichen Temperatur- und Druckzuständen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Die physikalischen Eigenschaften der Körper im gasförmigen Zustand, deren viele von Dalton entdeckt oder erraten worden waren, ließen bei ihm, wie bei fast allen Physikern, die Idee von getrennten und in Abständen voneinander befindlichen Teilchen aufkommen, von Partikeln, die sich im gasförmigen Zustand zurückstoßen, im flüssigen und im festen Zustande anziehen. Bemüht, diese Idee über die physikalische Konstitution der Körper mit der Erklärung der chemischen Phänomene in Einklang zu bringen, stellte sich Dalton vor, daß jene Teilchen, aus deren verschiedener wechselseitiger Wirkung die mechanischen Eigenschaften der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen resultierten, gerade diejenigen seien, die sich unverändert vereinigen oder aneinanderlagern, um die Teilchen der zusammengesetzten Körper zu bilden, welche letztere Teilchen sich hinsichtlich der physikalischen Wirkungen in ganz ähnlicher Weise verhielten, wie die der einfachen Körper.

Beiden gab er also ohne Unterschied den Namen Moleküle und Atome, ohne auch nur im entferntesten die Möglichkeit geahnt zu haben, daß das physikalische und das chemische Atom nicht immer ein und dasselbe wären.

Aus den rein chemischen Tatsachen trachtete er die verschiedenen relativen Gewichte dieser Atome sowohl bei den einfachen als bei den zusammengesetzten Körpern zu deduzieren, und diese Gewichte benutzte er so in seinen theoretischen Betrachtungen über die physikalischen und über die chemischen Eigenschaften. Da überdies Dalton so sehr dazu beigetragen hatte, die Geschichte der Gase und die Vorstellung von ihrer ähnlichen physikalischen Konstitution aufzuklären, konnte ihm die Vermutung nicht entgehen, welche von der gleichen Kompressibilität und Zusammendrückbarkeit der verschiedenen Substanzen im gasförmigen Zustand eingegeben wurde, daß nämlich während dieses Zustandes die Entfernung der physikalischen Atome, wenn sie der Kohäsionswirkung entzogen sind, nicht von ihrer Be-

schaffenheit, sondern nur von der Temperatur und dem Drucke abhängt; und daß folglich, wenn diese gleich sind, gleiche Anzahlen verschiedener Atome gleiche Raumteile einnehmen.

Diese Idee verfolgte Dalton in der Tat einige Zeit, wie er selbst in folgendem Bruchstück seines Neuen Systems einer chemischen Philosophie (Manchester 1808, I. Teil, S. 187, 188) erzählt: *„Bei der Fortsetzung meiner Forschungen über das Wesen der elastischen Fluida bemerkte ich gleich die Notwendigkeit, nach Möglichkeit sicherzustellen, ob die Atome oder letzten Teilchen der verschiedenen Gase von gleicher Größe oder gleichem Volumen unter ähnlichen Temperatur- und Druckbedingungen sind. Unter Größe oder Volumen eines letzten Teilchens verstehe ich hier den von ihm eingenommenen Raum im Zustand des reinen elastischen Fluidums; in diesem Sinne bedeutet das Volumen des Teilchens das Volumen des angenommenen undurchdringlichen Kernes mit dem der umgebenden zurückstoßenden Wärmeatmosphäre zusammen. Als ich die Theorie des Gemisches der Gase aufstellte, hatte ich, wie viele, eine unklare Idee; ich dachte damals, daß die Teilchen der elastischen Fluida alle von derselben Größe wären; daß ein gegebenes Sauerstoffgasvolumen genau so viele Teilchen wie dasselbe Volumen Wasserstoff enthielte; und sonst, daß wir keine Angaben haben, die Frage zu lösen. Aber nach einer gleichen Logik ließ ich mich überzeugen, daß die Teilchen verschiedener Gase nicht gleich groß sind, und daß statt dessen, bis keine Gründe dagegen auftauchen werden, folgendes grundsätzlich adoptiert werden kann, nämlich:*

Daß jede Art reinen elastischen Fluidums in seinen Teilchen kugelig ist und daß alle gleiche Größe besitzen, aber daß zwei Arten in der Größe ihrer Teilchen unter gleichem Druck und gleicher Temperatur nicht übereinstimmen.“

Das ist nun die von ihm S. 71 desselben Werkes befolgte Logik, die ihn die Hypothese der gleichen Atomanzahl in gleichen Gasvolumen zurückweisen ließ.

Aus dieser Hypothese und aus der Meinung, daß die physikalischen und chemischen Atome als dasselbe zu betrachten sind, entsprangen als Folgerungen die zwei folgenden Gesetze: I. es mußten immer jene höchst einfachen Beziehungen von 1 : 1, 1 : 2 usw., die Gay-Lussac zwischen den Volumen der zusammentretenden gasähnlichen Substanzen entdeckte, bestehen, denn diese Verhältnisse mußten die relativen Zahlen ihrer Atome ausdrücken; II. wenn ein Volumen eines Körpers mit einem oder mit mehreren Volumen eines anderen sich verbindet,

könnte nicht mehr als ein Volumen Verbindung entstehen, denn wenn ein Atom eines Körpers sich mit einem Atom oder mehreren Atomen eines anderen verbindet, kann es nicht mehr als ein einziges zusammengesetztes Atom bilden.

Dalton unterließ es nicht, nachzuforschen, ob diese zwei Folgerungen aus seiner Hypothese von der Erfahrung bestätigt wurden. Die bis dahin gemachten Messungen der gasförmigen Volumina der zusammentretenden Substanzen führten eigentlich nicht immer zu jenen genauen, später von Gay-Lussac nachgewiesenen Verhältnissen von 1 : 1, 1 : 2; doch mit Rücksicht auf die damals gewöhnlich erreichten Annäherungsgrenzen waren die Abweichungen von dieser Einfachheit der Verhältnisse nicht stark genug, um die Ungültigkeit jenes Gesetzes außer Zweifel zu setzen; überdies bewiesen Humboldt und Gay-Lussac im Jahre 1805 das genaue Verhältnis von 1 : 2 zwischen den Volumen der zwei Bestandteile des Wassers, und Dalton wies dieses experimentelle Ergebnis nicht ab. Es ist daher nicht zu bezweifeln, daß, wenn das Experiment für die zweite Folgerung aus der von ihm besprochenen Hypothese dieselbe Antwort wie für die erste gegeben hätte, d. h. sie mit einer gewissen Annäherung bestätigt hätte, Dalton an der Hand der Theorie die gemachten Messungen verbessert und die zwei angedeuteten Gesetze über die Verhältnisse zwischen den gasförmigen Volumen vorausgesehen hätte, wie er dasjenige der vielfachen Proportionen voraussah, wobei er sich mit einer Uebereinstimmung mit der Erfahrung begnügte, die keine größere Genauigkeit bot, als er bei den Volumen gehabt hätte. Aber trotzdem sie annähernd bekannt waren, konnten die zwischen den Volumen der gasförmigen Verbindungen und ihrer Bestandteile obwaltenden Verhältnisse ihm keinen Zweifel lassen, daß die zweite Folgerung aus der Hypothese von der gleichen Atomzahl in gleichen gasähnlichen Volumen gar nicht stattfand. Tatsächlich lieferte ein Stickstoffvolumen mit einem Sauerstoffvolumen verbunden nicht 1, sondern 2 Volumina der Verbindung. Wie kann dies geschehen, überlegte er, wenn in jedem Volumen eine gleiche Anzahl Atome sowohl in den Bestandteilen wie in der Verbindung sein muß und wenn jedes Sauerstoffatom, an die Seite eines Stickstoffatoms gestellt, nur ein einziges Atom Verbindung bilden kann? Es ist also nicht wahr, daß gleiche Volumina der verschiedenen Gase in gleichen Verhältnissen eine gleiche Anzahl Atome enthalten. Ich übersetze genau seine Worte:

„Es leuchtet ein, daß die Anzahl der letzten Teilchen oder Moleküle in einem gegebenen Gasvolumen nicht dieselbe wie in einem anderen

Gas ist; denn wenn gleiche Raumteile von Stickstoffgas und Sauerstoffgas vermischt wären und sich chemisch verbänden, würden sie fast zwei Raumteile von salpetrigem Gas (Stickstoffsesquioxyd) *bilden, aber die Anzahl der letzten Teilchen würde wenigstens die Hälfte von der sein, die im Gemische vor der Verbindung war*" (A New System of Chemical Philosophy, Part 1, Manchester 1808, S. 70).

„*Deshalb,*" sagte er, „*ist es wahrscheinlich, daß dieselbe Anzahl Teilchen in zwei Wasserstoff- wie in einem Sauerstoffraumteile vorhanden ist*" (l. c. S. 141).

Er suchte diese Anschauungsweise mit dem Umstand zu erhärten, daß, in welcher Proportion auch immer Sauerstoff und Wasserstoff vermischt werden, die Verbindung zwischen 1 Volumen des einen und 2 Volumen des anderen stattfindet; er hielt aber für den Zusammenhang seiner Theorie die von ihm gegebene Auffassung von der Zusammensetzung des Wassers nicht für so wichtig, daß eine andere Meinung auszuschließen wäre. In der Tat sagte er S. 276, II. Teil: „*Alles in allem muß man die Möglichkeit zugeben, daß das Wasser eine ternäre* (nämlich aus 3 Atomen gebildete) *Verbindung sei. In diesem Falle, wenn 2 Wasserstoffatome sich mit 1 Sauerstoffatom verbinden, muß 1 Sauerstoffatom 14mal soviel wie das Wasserstoffatom wiegen; wenn statt dessen 2 Sauerstoffatome sich mit 1 Wasserstoffatom verbinden, wird 1 Sauerstoffatom 3½mal mehr wie das Wasserstoffatom wiegen.*"

Es bedarf keiner außergewöhnlichen Einsicht, um wahrzunehmen, daß, als er sein Handbuch der chemischen Philosophie schrieb, in seinem Geiste noch manche Spur der alten Vorliebe für die zurückgestoßene Hypothese fortlebte; doch neigte er oft zum Glauben, daß die Gewichte der zusammengesetzten Atome bis zu einem gewissen Grade den spezifischen Gewichten im gasförmigen Zustand proportional wären. Als er entscheiden mußte, welche von den Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff die binäre sei, d. h. ein Atom von jedem Bestandteile enthielte, sagte er:

„*Doch folgt das beste Urteil aus dem Vergleiche der spezifischen Gewichte derselben gasförmigen Verbindungen. Das salpetrige Gas* (Sesquioxyd) *hat das kleinste spezifische Gewicht von allen anderen; das bedeutet, daß die Verbindung binär ist. Das salpetrige Oxyd* (Stickstoffoxydul) *und die salpetrige Säure sind beide schwerer; das zeigt an, daß sie ternäre Verbindungen sind, und wenn die letztere schwerer wie die erstere ist, so beweist dies, daß das Atom des Sauerstoffs mehr als dasjenige des Sticksoffs wiegt, da bekanntlich letzteres an Sauerstoff reicher ist.*"

Der einzige Grund, der ihn zwang, die Idee fallen zu lassen, daß die Atomgewichte mit den spezifischen Gewichten im gasförmigen Zustand proportional wären, daß nämlich die Atome in den gasförmigen Fluiden unter gleichen Bedingungen gleiches Volumen hätten, welche Idee die Eigenschaften der Gase so gut erklärte und mit all seinen Anschauungen übereinstimmte, der einzige Grund also war, wie oben angezeigt, die Unmöglichkeit, diese Idee im Falle des salpetrigen Gases und in anderen ähnlichen Fällen mit jener in seinem Geiste festgewurzelten Idee zu vereinen, daß es die physikalischen Atome waren, die sich ungeteilt nebeneinanderstellten, um das Atom der Verbindung zu bilden. Da er hatte annehmen müssen, daß gleiche Anzahlen Atome verschiedene Volumina im gasförmigen Zustand unter gleichen Bedingungen einnehmen, wollte er diese Volumina sowohl bei den einfachen als bei den zusammengesetzten Körpern anmerken und vergleichen. So sagte er bezüglich der Kohlensäure: „*Der Durchmesser eines Atoms dieser Säure im Zustand des elastischen Fluidums ist fast genau derselbe wie beim Wasserstoff, und ist folglich durch 1 dargestellt; folglich enthält ein gegebenes Volumen dieses Gases dieselbe Atomanzahl wie ein gleiches Wasserstoffvolumen.*“ Wie man daraus ersieht, nahm er das Gewicht des Wasserstoffatoms als Gewichtseinheit und sein Volumen als Volumeinheit bezüglich der anderen einfachen und zusammengesetzten Atome. In diesem System war das Volumen des Sauerstoffatoms $^1/_2$. Später wurde letzteres als Einheit genommen, dann wurde das Atomvolumen des Wasserstoffs und der Kohlensäure durch 2 ausgedrückt. Wenn Dalton geglaubt hätte, daß die Volumina der Atome im gasförmigen Zustand immer ganze Vielfache des Sauerstoffvolumens sein müßten, hätte er nichts anderes gemacht, als die Gesetze Gay-Lussacs in der Weise vorauszusehen und auszudrücken, wie dies später von den Anhängern seines Systems gemacht wurde. Aber da er schon die Idee der gleichen Atomvolumina hatte fallen lassen müssen, begriff er nicht, warum die einen in Bezug auf die anderen gerade ganze Vielfache sein mußten; über die physikalische Konstitution der gasförmigen Fluida und über die Ursache, die darin eine gleiche Anzahl von Atomen unter gleichen Bedingungen verschiedene Volumina einnehmen ließ, bildete er sich dagegen eine Ansicht, welche die Wahrscheinlichkeit einfacher Verhältnisse zwischen der in gleichen Volumen enthaltenen Anzahl von Atomen, d. h. zwischen den von einer gleichen Anzahl von Atomen eingenommenen Volumen ausschließt. Als nun die experimentellen Ergebnisse sich diesen einfachen Verhältnissen näherten, sah er das als Folge einer zufälligen Uebereinstimmung an, und er wandte in solchen Fällen

niemals ganze runde Zahlen an, ohne dabei die Ausdrücke fast oder zirka hinzuzufügen. Die von Gay-Lussac bekannt gemachten Versuche änderten seine Gedankenrichtung nicht; die neuerlichen Angaben betreffs der Volumina der Verbindungen und der Bestandteile bestärkten ihn in seiner, aus der Zusammensetzung des Stickstoffsesquioxyds (salpetriges Gas) gezogenen Folgerung, steigerten nur sein Mißtrauen gegenüber jedem einfachen Verhältnis zwischen den zusammentretenden Substanzen und den daraus entstehenden Produkten und ließen sogar Zweifel über die Richtigkeit seiner Untersuchungen bei ihm aufsteigen.

Im Nachtrag zu seiner chemischen Philosophie (S. 556) drückt er sich folgendermassen aus, nachdem er das als Behauptung von Gay-Lussac bezeichnete Vorhandensein einfacher Verhältnisse zwischen den zur Bildung von Salpeter- und salpetriger Säure erforderlichen Volumen von salpetrigem Gas und Sauerstoff abgeleugnet hat: „*Diese Meinung ist auf die Hypothese gestützt, daß alle elastischen Fluida sich in gleichen Raumteilen oder in Raumteilen, die zueinander einfache Beziehungen, wie 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 usw., haben, verbinden. Tatsächlich ist seine Meinung vom Raumteil mit meiner Ansicht von Atomen analog; und wenn es bewiesen wäre, daß alle elastischen Fluida dieselbe Atomanzahl oder Zahlen wie 1, 2, 3, in demselben Volumen haben, wären beide Hypothesen dasselbe, nur daß meine von größter Allgemeinheit ist und seine nur auf die elastischen Fluida Anwendung findet. Gay-Lussac hat nicht entgehen können* (S. 188, I. Teil dieses Werkes), *daß eine solche Hypothese von mir behauptet und als unhaltbar zurückgewiesen worden war; nichtsdestoweniger, da er meine alte Idee wieder aufleben ließ, werde ich darüber einige Bemerkungen machen, obwohl ich nicht bezweifle, daß er die Unhaltbarkeit jener ohne weiteres erkennen wird.*“

Die Bemerkungen bestanden darin, daß er den experimentellen Angaben von Gay-Lussac andere unrichtige Angaben entgegenhielt, und sie äußerten sich in dem Satz: „*Wenn 1 Stickstoffvolumen sich mit 3 Wasserstoffvolumen verbindet ..., und 1 Stickstoffvolumen mit 1 Wasserstoffvolumen ..., würde sich nach einem in der Chemie genugend festgestellten Prinzip 1 Sauerstoffvolumen mit 3 Wasserstoffvolumen oder mit der Hälfte oder dem Doppelten von 3 verbinden.*“

Berzelius konnte die Zweifel Daltons über die Richtigkeit der Untersuchungen Gay-Lussacs nicht teilen, noch auch die Wichtigkeit der von ihnen bewiesenen Verhältnisse übersehen; da er außerdem die von Gay-Lussac am Schlusse seiner Abhandlung über

die Verbindung der gasförmigen Substanzen[1]) selbst ausgesprochene Meinung teilte, daß die zahlreichen in dieser Abhandlung mitgeteilten Resultate auch für die atomistische Theorie sehr günstig sind, und da er vielleicht in den Gedankengang Daltons nicht genügend eingedrungen war, darum konnte er nie verstehen, wie dieser der Einfachheit der Verhältnisse zwischen den gasförmigen Volumen keinen Glauben schenkte.

Dies drückte er in einem aus London an Dalton selbst gerichteten Brief mit folgenden Worten aus:

„Ich denke, daß es Teile Ihrer Atomtheorie gibt, die trotz alledem, was Ihnen nun die Wissenschaft verdankt, mancher kleiner Modifikationen bedürfen; wie z. B. jener Teil, der Sie zwingt, die Versuche Gay-Lussacs über die Volumina der in Verbindung tretenden Gase ungenau zu erklären. Dagegen hätte ich geglaubt, daß diese Experimente der schönste Beweis der Wahrscheinlichkeit der Atomtheorie sind; und ich gestehe, daß ich nicht leicht Gay-Lussac einen Irrtum zuschreiben kann, besonders, wenn es sich um richtige oder unrichtige Messungen handelt[2]).

Die Argumente Daltons waren also nicht imstande gewesen, Berzelius von seinem Plane abzubringen, die Korpuskulartheorie (wie er die aus der Gewichtsanalyse der festen Körper deduzierte Theorie Daltons nannte) mit der Volumtheorie (Relationen der aus den Beziehungen zwischen den gasförmigen Volumen der Elemente deduzierten Anzahlen der Atome) zu vereinigen. *„Die zwei Theorien,“* sagte er, *„bilden eine einzige und unterscheiden sich nur durch die Formart der Elemente und durch die Worte Atom und Volumen. Die Volumtheorie gibt, insofern sie nachweisbar ist, unserem Gedankengang größere Sicherheit, und wenn man die Beziehung des festen Körpers zu seinem gasförmigen Zustand besser untersucht haben wird, werden diese beiden Anschauungsweisen wahrscheinlich in eine einzige verschmelzen, d. h. nachgewiesene Korpuskulartheorie werden“* (siehe Annales de Chimie 1814, Bd. 92, S. 141).

Doch in Anbetracht des Umstandes der Volumenverdoppelung von einem oder von jedem einzelnen Bestandteil bei der Verbindung, waren die zwei folgenden Fälle nicht gleichzeitig annehmbar: I. daß die physikalischen Atome (Moleküle) sich immer ganz vereinigen, um

---

[1]) Mémoires de la Société d'Arcueil tome second, S. 231.

[2]) Memoirs of the life and scientific researches of J. Dalton. By W. C. Henry, London 1854, S. 100.

das Atom der Verbindung zu bilden; II. daß die Atome sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper im gasförmigen Zustande unter gleichen Bedingungen gleiche Volumina einnehmen. Man war gezwungen, einen der folgenden Wege einzuschlagen:

1. entweder die Idee einer gleichen Anzahl von Molekülen in gleichen Volumen gänzlich aufzugeben; oder
2. die Idee fallen zu lassen, daß die Moleküle der Bestandteile sich ungeteilt aneinanderlagern, um die Moleküle der Verbindungen zu bilden, d. h. die Identität der physikalischen und chemischen Atome aufzugeben und statt dessen anzunehmen, daß einige physikalische Atome sich bei der Verbindung mit anderen teilen; oder
3. anzunehmen, daß die Hypothese der gleichen Anzahl von Atommolekülen in gleichen Gasvolumen nur auf einfache und nicht auf zusammengesetzte Körper anwendbar sei.

Dalton konnte den zweiten Ausweg nicht nehmen, denn die Idee von Atomen mit verschiedenen und unveränderlichen Gewichten, die so viele schöne Entdeckungen mit sich gebracht hatte, war, wie ich oben gesagt habe, in seinem Geiste im engen Zusammenhang mit jener von der Identität der chemischen Atome und der physikalischen Moleküle entstanden; den dritten Weg konnte er nicht beschreiten, denn er hatte zu klare und genaue Kenntnisse von dem Verhalten der gasförmigen Fluida, um sich vorzustellen, daß bezüglich der physikalischen Konstitution auf die zusammengesetzten Körper nicht dasselbe anwendbar wäre wie auf die einfachen.

Er war also gezwungen, den ersten Weg einzuschlagen.

Avogadro und Ampère beschritten dagegen den zweiten. Später werde ich zeigen, daß die Chemiker auf diesem Wege sofort auf einige Schlüsse stießen, die mit der atomchemischen Theorie in keinem Einklang zu sein schienen, und daß sie sich anderen Folgerungen gegenüber sahen, die dem additionell-elektrochemischen Dualismus zuwiderliefen; sie konnten nicht weiter und mußten diesen Weg verlassen; und nur nachdem der Glaube an den additionellen Dualismus erschüttert worden war und nur nachdem man die atomchemische Theorie mit der Teilbarkeit der Moleküle der einfachen Körper in Einklang gebracht hatte, konnte die Idee Avogadros und Ampères in die Chemie eindringen und gute Früchte tragen.

Berzelius bestand einerseits, vielleicht mehr als Dalton, auf der Idee von Atommolekülen, in engem Zusammenhang mit seinem

elektrochemisch-additionell-dualistischen System, und wollte anderseits um jeden Preis seinen Plan zustande bringen, die Auffassung der beim Gewicht und beim gasförmigen Volumen beobachteten Proportionen in eine einzige Theorie zu verschmelzen, d. h. die Korpuskulartheorie und die Volumtheorie zu vereinigen; er griff also zum dritten Ausweg. *„Jedes Gas eines einfachen Körpers enthält im gleichen Volumen, unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen eine gleiche Anzahl von Atomen* (von den Atomen, die sich ungeteilt aneinanderlagern, um die Atome der Verbindungen zu bilden). *Das wird durch die chemischen Proportionen bewiesen; denn,"* setzt er fort, *„die Korpuskulartheorie und die Volumtheorie würden im entgegengesetzten Fall nicht im Einklang miteinander fortschreiten können und vielmehr zu verschiedenen Resultaten führen*[1]). *In den zusammengesetzten Gasen ist die Zahl der Elementaratome gleich oder höher als diejenige der Elementaratome bei den einfachen Gasen; aber die Zahl der zusammengesetzten Atome ist immer niedriger als die der letzteren. . . . Es leuchtet ein, daß in einem aus zwei Elementen bestehenden Gas, in dem keine Verdichtung stattgefunden, die Zahl der zusammengesetzten Atome die Hälfte von der Zahl der einfachen Atome in demselben Volumen vor der Verbindung beträgt. Dasselbe trifft auf ein Gas zu, das aus 2 Volumen eines Elements und aus 1 eines anderen gebildet ist, wenn Verdichtung eines Volumens*

[1]) Ich will hier einen anderen Auszug aus demselben Werk geben: *„Viele Gelehrte haben Zweifel über die Identität von Atom und Volumen erhoben; aber wie die zwei Theorien nur eine Weise sind, um die sich verbindenden Atome zum besseren Verständnis der Phänomene vorzustellen, wobei man sich nicht einbildet, das vorzustellen, was wirklich in der Natur stattfindet, so sind sie gut, wenn sie die einfachsten Erklärungen geben. Dieses Verdienst hätte gewiß jene Meinung nicht, welche Atom und Volumen als wechselseitige Bruchteile betrachtete. Man hat z. B. angenommen, daß das Wasser aus einem Sauerstoff- und einem Wasserstoffatom besteht; da es aber zwei Volumina des letzteren gegenüber einem vom ersteren enthält, so hat man daraus gefolgert, daß im Wasserstoff und im allgemeinen in den brennbaren Substanzen das Volumen die Hälfte des Gewichts des Atoms ist, während im Sauerstoff Volumen und Atom dasselbe Gewicht haben. Da dies nichts anderes als eine grundlose Annahme ist, deren Richtigkeit keiner Prüfung standhalten kann, scheint es mir einfacher und der Wahrscheinlichkeit gemäßer, dasselbe Gewichtsverhältnis zwischen Volumen und Atom sowohl bei den brennbaren Körpern wie beim Sauerstoff anzunehmen, denn nichts läßt einen solchen Unterschied zwischen beiden vermuten. Betrachtet man das Wasser als eine Verbindung von zwei Atomen Radikal und einem Atom Sauerstoff, so identifizieren sich die Korpuskular- und die Volumtheorie, so daß ihr Unterschied nur im Aggregatzustand, in welchem man die Körper vorstellt, besteht."*

stattgefunden hat; denn in diesem Gas nehmen die aus 3 Elementaratomen gebildeten festen Atome einen Raum ein, der vorher von einer doppelten Anzahl von Elementaratomen innegehalten war. Dies geschieht, weil in den zusammengesetzten Gasen die Entfernung der Atome größer geworden ist als in den einfachen Gasen" (Essai sur la théorie des proportions, Paris 1809, S. 52, 53, 54).

Er bemühte sich, eine mechanische Erklärung dafür zu finden; soviel Hypothesen er auch aufstellte, so gelang es ihm jedoch nie, irgend eine Erklärung der einfachen, von Gay-Lussac entdeckten Verhältnisse zwischen den Volumen der zusammengesetzten Körper mit denjenigen der Bestandteile zu finden, und er gelangt darum selbst, in der Fortsetzung des nun angeführten Bruchstücks zum Schlusse: „*Es wäre schwer, sich vorzustellen, weshalb die Verdichtung der gasförmigen Substanzen in ihrer Verbindung immer ein einfaches Bruchstück ihrer einfachen Verbindung ist, wie die Erfahrung lehrt.*"

Er erklärte nicht einmal die einfachen Beziehungen zwischen den Volumen zweier zusammengesetzten gasförmigen Körper, die sich miteinander verbinden, im Gegenteil, er zog sie bei seinen theoretischen Erwägungen und bei der Bestimmung der Gewichte der zusammengesetzten Atome nicht allzusehr in Betracht.

Nie geschah es, daß das spezifische Gewicht oder das relative Volumen eines zusammengesetzten Körpers im gasförmigen Zustand seine Meinung über das Atomgewicht änderte, das er ihm auf Grund von chemischen Betrachtungen zugeschrieben hatte. So sehr er auch trachtete, allgemeine Regeln über die bei der Gasverbindung vorkommenden Volumkontraktionen aufzustellen, waren diese Regeln immer empirisch und in gar keinem Zusammenhange mit seinem System von der Anwendung der Atomtheorie.

Im Grunde genommen kam es für ihn nicht besonders darauf an, ob die Atome der zusammengesetzten Körper, auch diejenigen derselben Ordnung, gleiche oder verschiedene Volumina einnahmen und ob diese Volumina eher in einem als in einem anderen Verhältnis ständen. Im Gegenteil konnte man den Umstand, daß diese Verhältnisse mit ganzen und einfachen Zahlen ausgedrückt waren, nicht ableugnen, weil er experimentell bewiesen war, aber er stand in keinem Einklang mit der Theorie, welche nur die Beziehungen zwischen den gasförmigen Volumen der einfachen Körper vor ihrer Verbindung erklärte. Doch bezogen sich die in der zitierten Abhandlung von Gay-Lussac enthaltenen Tatsachen, aus denen dieser das Volumgesetz ableitete, mehr auf Verbindungen von zusammengesetzten

als auf Verbindungen von einfachen Körpern, und Gay-Lussac selbst hatte sich am Schlusse jener Abhandlung beeilt, folgende Idee auszusprechen: „*Es ist wahrscheinlich, daß, wenn die Säuren und die Alkalien im elastischen* (luftförmigen) *Zustand sich befänden, alle sich mit gleichem Volumen verbinden würden, um neutrale Salze zu bilden.*"

Diese Worte hinterließen aber im Gedächtnis von Berzelius keine Spur, und er scheint sich des Scheiterns seines auf die Aufstellung einer Theorie zur gleichzeitigen Erklärung der Gewichts- und Volumverhältnisse, nämlich des sog. Gay-Lussacschen Gesetzes gerichteten Planes nicht bewußt gewesen zu sein, insoferne diese Theorie nur den geringeren Teil dieses Gesetzes erhellte. — Statt dessen befreite er sich sofort von den Zweifeln, die er gehegt hatte, als er die Hypothese der gleichen Anzahl von Molekülatomen in gleichen gasförmigen Volumen der einfachen Körper anzuwenden begann, und er schritt auf diesem Weg mit wachsendem Vertrauen weiter.

Bis zum Jahre 1826, in welchem die Versuche von Dumas und Mitscherlich seinen Glauben etwas erschütterten, lebte er in der vollsten Sicherheit, daß die spezifischen Gewichte, d. h. die Dichten der Elemente im gasförmigen Zustand, den Gewichten ihrer Atome proportional sind, und er brauchte in jener ersten Periode unterschiedlos die Worte Atomvolumen und manchmal Molekül. In seinem neuen System der Mineralogie (französische Ausgabe, Paris 1819, S. 99—100) drückt er sich folgendermaßen aus:

„*Um das Gewicht jedes einzelnen Moleküls eines einfachen Körpers oder, was dasselbe ist, sein spezifisches Gewicht in Gasform zu bestimmen, vergleichen wir es mit dem des Sauerstoffs, welcher der allgemeine Maßstab in der Lehre der chemischen Proportionen ist. In der folgenden Tafel zeigt die erste Reihe den lateinischen Namen des einfachen Körpers an, die zweite den französischen, die dritte das chemische Zeichen* (Symbol), *die vierte das Gewicht einer jeden Molekel* (Atom), *nämlich das spezifische Gewicht des Körpers im gasförmigen Zustand, mit demjenigen des Sauerstoffgases als Einheit verglichen.*"

Und auch in der im Jahre 1835 veröffentlichten Ausgabe seiner Abhandlung sagte er noch: „*Es gibt viele Methoden, um die relative Zahl der Atome zu bestimmen; wir werden sie anführen und werden den Grad des Vertrauens, den jede verdient, diskutieren. Die einzige Methode, die zu unzweifelhaften Ergebnissen führt, ist die Bestimmung der relativen Volumina der in gasförmiger Form an der Zusammensetzung eines Körpers teilnehmenden Elemente.*"

Diese Methode wendete er nach und nach an, um zu folgern, welcher Anzahl Atome das Gewicht des im zusammengesetzten Atom einer Säure vorhandenen brennbaren Körpers entsprach, wenn das Gewicht und die Anzahl der in dieser Säure enthaltenen Sauerstoffatome durch die oben angeführten Betrachtungen schon bestimmt worden war. Deshalb sagte er, daß die Summe der Gewichte von zwei Atomen gleich ist der mit einem Sauerstoffatom im Wasser verbundenen Menge Wasserstoff (12,48), daß sie gleich ist der mit drei Atomen Sauerstoff in der salpetrigen Säure und mit fünf in der Salpetersäure verbundenen Menge Stickstoff (177,04), daß sie ebenso gleich ist der in den zusammengesetzten Atomen der wasserfreien Oxysäuren in Verbindung mit 5, mit 3, mit 1 oder mit 7 Sauerstoffatomen befindlichen Menge des Chlors (442,65), des Jods und des Broms. Die Hälften dieser Mengen waren also die Gewichte der Atome dieser Elemente, d. h. die Gewichte von gleichen Volumen im gasförmigen Zustand, auf das Gewicht des Atoms oder eines Sauerstoffvolumens = 100 bezogen.

Wenn man die Gewichte der Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor-, Jod- und Bromatome mit den Symbolen H, N, Cl, S, Br vorstellt, wird die Konstitution und das Gewicht der Atome ihrer Säuren, das Wasser inbegriffen, durch folgende Formeln: H_2O, N_2O_3, N_2O_5, Cl_2O_3, Cl_2O_5 usw. dargestellt. Diese Formeln veranschaulichten das Bild jedes einzelnen zusammengesetzten Atoms, das die Sauerstoffatome mit zwei von jenen selben Atomen, denen man eine ungebundene und selbständige Existenz im freien Radikal wie in den physikalischen Molekülen zuschrieb, in einem einzigen Bau verbunden enthielt; vom experimentellen Standpunkte aus erinnerten sie an die relativen Gewichte, welche die Mengen der zwei in der Verbindung vorhandenen gasförmigen Elemente vor ihrer Verbindung, unter gleichen Bedingungen, einnahmen; doch gaben sie keine genaue Auskunft über das Volumen der Verbindung im Verhältnis zu dem der Bestandteile und zu denjenigen, die von einer gleichen Anzahl Atome anderer Verbindungen eingenommen werden.

Was die in den Atomen der schwefligen Säure und der Schwefelsäure enthaltene Schwefelmenge betrifft, bezweifelte er keinen Augenblick, daß sie ein einzelnes Atom vorstelle, und daß diese Menge, wenn man sie frei im gasförmigen Zustand hätte messen können, ein Volumen allein eingenommen hätte. Also die zwei Formeln SO_2, SO_3, mit welchen er die Zusammensetzung der schwefligen Säure und der Schwefelsäure ausdrückte, zeigten, daß das Verhältnis zwischen den Volumen des

Schwefels im gasförmigen Zustand und dem des Sauerstoffs 1 : 2 im ersten, 1 : 3 im zweiten Fall sein sollte.

Das so dem Schwefel zugeschriebene Atomgewicht (ungefähr das Doppelte des Sauerstoffs) wurde dann bestätigt, als man die Zusammensetzung der Oxyde und der Sulfide verglich und als man die große Analogie ihres chemischen Verhaltens und die aus ihrer Verbindung entstehenden Bildungen zweiter Klasse gebührend in Rechnung zog. Ein ähnliches Argument hätte eigentlich auch angeführt werden können, um zu sagen, daß die in den Oxysäuren des Chlors vorhandene Radikalmenge als ein einzelnes Atom zu betrachten wäre, denn diese Menge ist diejenige, die sich mit der gleichen Menge aller Körper verbindet, mit welchen sich ein einziges Atom Sauerstoff oder Schwefel vereinigt; doch sind die Chloride den Oxyden nicht so ähnlich wie die Sulfide, sie bilden keine Verbindungen zweiter Klasse, die den Oxysalzen und Schwefelsalzen wirklich ähnlich sind; so fand Berzelius kein entscheidendes Argument gegen die Meinung, daß 2 Atome Chlor, Cl_2, die Stelle eines einzigen Atoms Sauerstoff einnahmen, was der Tatsache entsprach, daß 1 Volumen des zweiten durch 2 des ersten substituiert wurde.

Außerdem ließ bei ihm der Umstand, daß ein Volumen Schwefelwasserstoff dasselbe Volumen Wasserstoff enthält wie ein Volumen Wasserdampf, die Wahrscheinlichkeit aufkommen, daß sowohl im ersten wie im zweiten das Verhältnis zwischen den Volumen der Bestandteile wie 1 : 2 sein sollte; daraus folgerte er die Dichte, die der Dampf des freien Schwefels haben sollte, die mit dem den Formeln SO_2, SO_3, H_2S entsprechenden Atomgewicht zusammenfiel. Dies traf nicht zu auf die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Chlor, in welchen die Verhältnisse zwischen den Volumen der Bestandteile und der Verbindung und jedem einzelnen derselben ganz verschieden waren.

Die von Berzelius den beiden Säuren des Schwefels zugeschriebenen Formeln SO_2, SO_3 erwiesen sich, kaum daß er den ersten Schritt zur Anwendung der Atomtheorie machte, tatsächlich als Grundlagen und sicherste Ausgangspunkte seines Systems, da sie zuerst für die Säuren des Selens, des Tellurs, des Wolframs und des Molybdäns und, mit dem Fortschreiten der Wissenschaft, auch für eine große Anzahl von Metallsäuren als Musterbeispiel dienten: sie bildeten so die Kettenglieder zwischen den Verbindungen der Metalle und der Metalloide und trugen, wie wir in der Folge sehen werden, zur Verknüpfung der verschiedenen Teile des Baues der Atomgewichte bei. Die im Atom

der Kohlensäure mit O_2 (200) verbundene Kohlenstoffmenge (76,44) wurde von Berzelius auch als einzelnes Atom betrachtet, und dem Kohlenstoffoxyd und der Säure wurden deshalb die Formeln CO und CO_2 zugeschrieben, da er mit Gay-Lussac angenommen hatte, daß zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffvolumen solche Verhältnisse beständen, wenn ersterer frei im gasförmigen Zustande gewonnen werden könnte.

Ueber diesen Gegenstand sprach er sich folgendermaßen aus:

„Wenn das Sauerstoffgas den zur Umwandlung in Kohleoxydgas nötigen Kohlenstoff aufnimmt, wird sein Volumen genau verdoppelt; und da der experimentelle Teil bisher nachgewiesen hat, daß die gasförmigen Körper bei ihrer Verbindung ihr Volumen beibehalten oder sich verdichten, sich aber nie ausdehnen, so darf die im betrachteten Fall beobachtete Volumzunahme nicht der Ausdehnung des Sauerstoffs zugeschrieben werden: sie muß also von der Addition eines Kohlenstoffvolumens herrühren, und infolgedessen enthält das Kohlenoxyd ein Volumen oder Atom jedes einzelnen Elementes. Man könnte auch vermuten, daß es 2 Atome Kohlenstoff auf 1 Atom Sauerstoff enthielte, und daß sich die zwei verbindenden Gase um ein der Hälfte des Kohlenstoffs gleiches Volumen verdichtet hätten; so bildet z. B. 1 Volumen Sauerstoff, das sich mit 2 Volumen Wasserstoff verbindet, 2 Volumina Wasserdampf, und die Verbindung verdichtet sich um 1 Wasserstoffvolumen. Da das Kohlenoxyd die Hälfte seines Sauerstoffgasvolumens annimmt, um in Kohlensäure überzugehen, so muß letztere aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehen. Wenn man die Karbonate untersucht, findet man, daß die Kohlensäure 2mal soviel Sauerstoff als die Basen, in den sauren Salzen 4mal soviel enthält. Viele Chemiker berechnen in anderer Weise das Atomgewicht des Kohlenstoffs, doch scheinen mir die angeführten Gründe wahrscheinlicher als die anderen zu sein.“

Was ich nun bezüglich des Schwefels gesagt habe, könnte scheinbar im Gegensatz zu der oben mehrfach aufgestellten Behauptung stehen, daß nämlich Berzelius die Volumina der Verbindungen im gasförmigen Zustand nicht sehr berücksichtigte. Man bedenke aber, daß in diesem und in einem anderen Fall, in denen er das Verhältnis zwischen dem Volumen einer binären Verbindung und demjenigen eines Elementes in Rechnung zog, er dies nur zu dem Zweck tat, das relative Volumen und die Dichte des anderen Elements, das er im gasförmigen Zustand nicht hatte darstellen können, mit einiger Wahrscheinlichkeit abzuleiten. Er stützte sich auf gewisse Regeln von Volumenzusammen-

ziehung, die er nach dem Beispiel von Gay-Lussac aus der kleinen damals verzeichneten Anzahl von Beobachtungen durch Analogieschluß ableitete.

Da man bemerkt hatte, daß 1 Volumen Sauerstoff und 1 Volumen Stickstoff 2 Volumina salpetriges Oxyd geben, leitete man daraus die Regel ab, daß keine Zusammenziehung stattfindet, wenn die Gase sich zu gleichen Volumen verbinden, was auch vom Chlorwasserstoffgase bestätigt wurde; aus der Bemerkung, daß 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumen Wasserstoff oder Stickstoff 2 Volumina Verbindung bildete, folgerte man, daß in allen Fällen, in denen die Gase sich im Verhältnis 1 : 2 verbanden, die Zusammenziehung gleich $^1/_3$, nämlich gleich dem Volumen eines Bestandteiles oder der Hälfte des Volumens des anderen war. Aus der Zusammensetzung des Ammoniaks hatte man das andere Gesetz abgeleitet, daß, wenn die Gase sich im Verhältnis 1 : 3 verbanden, sie 2 Volumina an Verbindung gaben, daß nämlich die Zusammenziehung gleich der Hälfte oder auch gleich dem Doppelten des Volumens eines Bestandteiles war.

Wie leicht zu ersehen ist, waren diese Gesetze darauf gerichtet, das Volumen eines Bestandteiles abzuleiten, wenn das des anderen und das der Verbindung bekannt waren. Im Falle des Schwefelwasserstoffs, des Gases der schwefligen Säure und im Falle des Kohlensäuregases, wo es bekannt war, daß das Volumen der Verbindung gleich dem bekannten Volumen eines Bestandteiles sei, in diesen Fällen nahm man an, daß das unbekannte Volumen die Hälfte des anderen betrüge, nämlich daß letzteres zu dem ersten wie 1 : 2 sich verhielte, d. h. wie im Wasser und im Stickstoffoxydul. Oft mußte man aber zwischen zwei Annahmen wählen, die mit solchen Kontraktionsgesetzen zugleich im Einklang standen; dies war der Fall beim Kohlenoxyd: da das Volumen der Verbindungen das Doppelte von dem des einen Bestandteiles betrug, konnte zwischen denselben das Verhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 oder auch 1 : 3 bestehen.

Da übrigens diese Gesetze aus wenigen Tatsachen abgeleitet und mit keinem Teil der Theorie der Proportionen verkettet waren, wurden sie von Berzelius oft modifiziert und seinen durch andere Betrachtungen gestützten Anschauungen angepaßt. Gay-Lussac hatte den Gebrauch eingeführt, den Unterschied zwischen den Summen der Volumen der Bestandteile und dem Volumen der Verbindung — welchen Unterschied er Zusammenziehung nannte — auf das Volumen des einen Bestandteils zu beziehen; so sagte er, daß die Zusammenziehung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs beim Verbinden das ganze Volumen des Sauerstoffs betrüge. Diese Ausdrucksweise übertreibend, sagte

Berzelius: *„das Volumen des Sauerstoffs verschwindet,“* und er schrieb, einen Schritt weiter machend, das verschwundene Volumen, d. h. die Zusammenziehung, dem einen oder dem anderen der Bestandteile zu und verteilte sie oft, indem er sie teils dem einen, teils dem anderen beimaß.

Bei dieser Verteilung des verschwundenen Volumens suchte oder erfand er Gesetze, indem er z. B. sagte, daß besonders das Volumen des elektropositiven Elements sich zusammenzieht oder ganz verschwindet, und es gelang ihm, da es auf diesem Feld von Hypothesen keine Schranken gab, die Volumina der Verbindungen mit allen möglichen Vermutungen über die experimentell nicht nachgewiesenen Werte der Bestandteile in Einklang zu bringen. Als z. B. Dumas aus der Zusammensetzung und aus den Gasdichten des Siliziumchlorids, Zinnchlorids und Titanchlorids folgerte, daß das Volumen dieser Verbindungen die Hälfte des Volumens des darin enthaltenen Chlors betrage, und als ihn dieses Verhältnis die Annahme berechtigt finden ließ, daß dieses Volumverhältnis der Bestandteile 1 : 2, durch Kontraktion von 3 : 1 entstanden sein sollte, und daß demgemäß die Formeln $SiCl_2$, $SnCl_2$, $TiCl_2$ wären, da sagte Berzelius hier statt dessen, daß dieses Verhältnis zwischen dem Volumen der Verbindung und dem eines Bestandteiles verschiedene andere Erklärungen zulasse; die Volumina der Bestandteile konnten nämlich 1 und 4, aus 5 : 2 zusammengezogen, oder 1 und 6, aus 7 : 3 zusammengezogen, sein, und so fand er keinen Grund vor, die Formel $SiCl_6$, die er aufgestellt hatte, indem er SiO_3 für die Säure annahm, zu ändern; das rührte von dem Umstande her, daß es für ihn gleichgültig war, ob das Volumen des zusammengesetzten Atoms 1, 2 oder 3 oder irgend eine andere Zahl wäre, wenn das Volumen des Sauerstoffatoms als Einheit galt.

Hier seien seine eigenen Worte darüber angeführt:

„Wenn wir die relativen Gewichte der zusammengesetzten Gase (von Dumas bestimmt) miteinander vergleichen, finden wir, daß sie auf zwei Hauptformeln zurückgeführt werden können. Stellt man durch R das Radikal und durch F das in die Verbindung mit mehr Atomen eintretende Element vor, so ist eine der Formeln RF_3, aus 4 Volumen zu 2 zusammengezogen, woron das Ammoniak der Typus ist; dazu gehören auch die Arsen- und Phosphorwasserstoffgasverbindungen, das Phosphorchlorür und das Borfluorid.

Die zweite Formel ist RF_2, aus 3 Volumen zu 1 zusammengezogen, der das Siliziumchlorür und -fluorür, das Zinn- und das Titanchlorür angehören. In dieser Formel wird die Verbindung zur

Hälfte des Volumens des mit mehr Atomen eintretenden Elements reduziert, während das Volumen des Radikals vollständig verschwunden ist. Wenn wir diesen Fall betrachten, finden wir es nicht mehr wahrscheinlich, daß das Radikal $^1/_3$ oder $^1/_5$ oder $^1/_7$ oder $^1/_9$ des Gesamtvolumens betrage; natürlicher scheint es, daß, je kleiner das Volumen des Radikals ist, es desto leichter verschwindet, und deshalb entsprechen die zwei Formeln RF_4 RF_6, wo 5 oder 7 Volumina zu 2 oder 3 reduziert werden, der Bedingung vollständig, daß das Volumen der Verbindung die Hälfte desjenigen des Elements betrage, das mit mehr Atomen daran teilnimmt, und daß das Volumen des Radikals vollständig verschwunden ist. Frägt man nun, welche von beiden Formeln die richtige ist, so geben die Versuche von Dumas nicht das Mittel darauf zu antworten, und man muß von einem anderen Standpunkt ausgehen, um diese Frage zu lösen.“

Bezüglich der in den Atomen der bezeichneten Säuren enthaltenen Phosphor- und Arsenmengen blieb er lange unschlüssig, ob sie als 1 oder 2 Atome zu betrachten wären; er wählte anfangs die einfachere Hypothese und betrachtete sie als ein Atom, indem er den Säuren die Formeln PO_3, PO_5, AsO_3, AsO_5 zuschrieb; als er sich über das Elementare des Stickstoffs vergewisserte und seinen beiden Säuren die Formeln N_2O_3, N_2O_5 zuschrieb, zweifelte er nicht mehr daran, daß auch den Säuren des Arsens und des Phosphors die Formeln P_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, As_2O_5 zukämen. Aus den Säuren des Stickstoffs und denen des Chlors folgerte er die allgemeine Regel, daß die Metalloide, welche Säuren mit 3 und 5 Sauerstoffatomen bildeten, sich mit 2 Sauerstoffatomen verbänden.

Außerdem bestätigte die durch die Formel S_2O_5 ausgedrückte Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, wie sie in den Salzen existierte, das Gesetz, daß alle Säuren mit 5 Sauerstoffatomen 2 Atome Radikal enthielten.

Für die Tonerde wählte er anfangs die einfachere, seinem Lieblingsbeispiele, der Schwefelsäure ähnliche Formel AlO_3, die er dann aus Gründen, die ich darlegen möchte, wenn ich von den Atomgewichten der Metalle und von den Formeln ihrer Oxyde sprechen werde, in Al_2O_3 umänderte.

Berzelius hegte nicht den mindesten Zweifel, daß, wenn man die spezifischen Gewichte des Schwefels, des Kohlenstoffs, des Jods, des Phosphors und des Arsens im gasförmigen Zustande bestimmt hätte, man dieselben den von ihm diesen Elementen schon zugeschriebenen Atomgewichten proportional gefunden hätte, gleicherweise wie

die bekannten spezifischen Gewichte der gasförmigen Elemente proportional waren.

Im Jahre 1827 und später 1832 bestimmten Dumas, ferner 1834 Mitscherlich die Dampfdichten der Jod-, Brom-, Schwefel-, Phosphor- und Arsendämpfe und die einiger ihrer Verbindungen. Die Dichten des Broms und des Jods entsprachen den Voraussetzungen, diejenige des Schwefels aber erwies sich, anstatt wie beim Sauerstoff im Verhältnis 1 : 2, d. h. der entsprechenden Atomgewichte zu stehen, als 1 : 6, also 3mal so groß als vorausgesehen; die des Phosphors und des Arsens waren doppelt so groß, als den Atomgewichten entsprach. Damals aber beruhte, wie wir später sehen werden, das System der Atomgewichte und der Formeln von Berzelius nicht allein auf dem Verhältnis der Volumina der Bestandteile, sondern auch auf dem Gesetz der spezifischen Wärmen und besonders auf dem Isomorphismus, das deren Hauptteile miteinander verbunden hatte. Deshalb enttäuschten ihn die anomalen Dampfdichten einiger Elemente nur leicht, und es gelang ihm, die Harmonie seines Baues trotz der neuen Tatsachen zu wahren; er sagte: das Gesetz der Proportionalität der Atomgewichte mit den spezifischen Gewichten findet in den gasförmigen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur statt, nicht immer in den Dämpfen der wenig flüchtigen Körper, in welchen manchmal vielleicht zwei oder drei wirkliche Atome verbunden sein können und eine einzige, ein physikalisches Atom vorstellende Gruppe bilden, eine Ansicht, worin er mit Dumas einig zu sein schien.

Die von Dumas und Mitscherlich bestimmten Gasdichten der zusammengesetzten Körper gebrauchte er, wenn sie zur Bestätigung seines Systems geeignet waren, wie im Falle des Schwefelwasserstoffs und Arsenwasserstoffs; die Analogie dieser Körper mit dem Ammoniak ergab das Mittel, die normalen, den Atomgewichten entsprechenden Gasdichten des Phosphors und des Arsens abzuleiten, d. h. die Dichten, die der Phosphor und das Arsen gehabt hätten, wenn in ihren Gasen die Atome ebenso isoliert gewesen wären, wie er dies bei allen gasförmigen Elementen annahm.

Später, wenn ich die Wertmessung beurteilen werde, die andere Chemiker den Dichten der zusammengesetzten Körper im gasförmigen Zustand als Maßstab zur Ableitung der Formeln oder als Kontrolle zuschrieben, werde ich, was ich schon mehrmals habe wiederholen müssen, besser darlegen, daß diese Dichten im Grunde genommen keinen Einfluß auf das Urteil und die Denkweise von Berzelius ausübten.

Die von ihm dem Ammoniak und der Chlorwasserstoffsäure zugeschriebenen Formeln sind von hoher Wichtigkeit zur Charakterisierung seines Systems und zum nochmaligen Beweise des soeben Angeführten.

Das Ammoniak gibt bei seiner Zersetzung 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumina Wasserstoff, hätte also nach der Theorie von Berzelius für jedes Atom des ersten Elementes 3 des zweiten enthalten sollen; die einfachste Formel, die dieses Verhältnis aussprach, war NH_3. Doch mußte eine Formel nicht nur das Verhältnis zwischen den Zahlen der Bestandatome, sondern die wirkliche Anzahl dieser Atome und das Gewicht des daraus entstehenden zusammengesetzten Atoms ausdrücken. Wenn das zusammengesetzte Atom des Ammoniaks NH_3 gewesen wäre, hätte es im System der Atomgewichte von Berzelius $107{,}24 = 88{,}52(N) + 3 \times 6{,}24(H_3)$ wiegen müssen; dies hätte die entsprechende Menge sein sollen, mit der das Ammoniak in den darauffolgenden Verbindungen immer gänzlich eintrat; doch bewies das Experiment, daß die Menge Ammoniak, die sich mit einem Atom Wasser, Schwefelsäure oder einer anderen Säure verband, nie 107,24, sondern das Doppelte, 214,48 war; dies mußte also als das wirkliche Gewicht des zusammengesetzten Atoms des Ammoniaks betrachtet werden, und wurde durch die Formel N_2H_6 ausgedrückt, d. h. man nahm die darin enthaltene Stickstoffmenge als gleich der den Atomen der salpetrigen und der Salpetersäure N_2O_3, N_2O_5 zugeschriebenen Menge an, und man hielt die Menge Wasserstoff für 3mal so groß als jene des Wasseratoms H_2O.

Dies war die letzte Schlußfolgerung, die Berzelius zog, trotzdem er anfangs das folgenderweise ausgedrückt hätte: *„Das Ammoniak hat die Formel* NH_3, *aber es nimmt gewöhnlich mit 2 Atomen an der Verbindung mit anderen Körpern teil; sein doppeltes, durch* N_2H_6 *bezeichnetes Atom wiegt 214,48.“*

Später betrachtete er immer dieses doppelte Atom als das wirkliche zusammengesetzte Atom des Ammoniaks.

Aus ähnlichen Gründen, nachdem er anfangs die Chlorwasserstoffsäure durch die einfachere Formel HCl bezeichnet hatte, die das Verhältnis zwischen den Volumen der Elemente ausdrückte, fügte er hinzu: *„Sie verbindet sich aber mit den Basen in einem solchen Verhältnis, daß auf jedes Sauerstoffatom der letzteren zwei Atome Chlorwasserstoffsäure entfallen, da jedes Sauerstoffatom der Basis zwei Wasserstoffatome zur Bildung des Wassers erfordert. Die Wasserstoffsäuren aller Halogene befinden sich in demselben Fall. Das doppelte Atom der Chlorwasserstoffsäure findet infolgedessen öfters Anwendung;*

es wiegt 455,132 und hat die Formel $Cl_2H_2 = 2\,ClH$"[1]). Dieses doppelte Atom wurde dann das eigentliche zusammengesetzte Atom der Wasserstoffsäure und enthielt soviel Wasserstoff wie ein Wasseratom H_2O.

Diese Art, die zusammengesetzten Atome des Ammoniaks, der analogen Körper und der Wasserstoffsäuren zu betrachten, und die feste Ueberzeugung, daß, wenn die wasserfreien Oxysäuren, das Ammoniak oder das Wasser sich mit irgend einem anderen Körper verbinden, ihre Atome sich ungeteilt aneinanderlagern, um das zusammengesetzte Atom der höheren Reihe zu bilden (wie das dualistisch-additionell-elektrochemische System es erforderte), diese Anschauungsweise führte ihn nach und nach zur Schlußfolgerung, daß die zwei in den zusammengesetzten Atomen des Wassers und der Oxysäuren enthaltenen Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor und Arsen auch zugleich in den anderen zusammengesetzten Atomen enthalten wären, d. h. daß sie ein Paar, ein Doppelatom bildeten, das immer einmal oder in ganzzahligen Mehrfachen in die zusammengesetzten Atome einträte.

Tatsächlich hatte er anfangs diese Folge, die die Gesamtheit seines Systems mit sich brachte, nicht vorausgesehen. So hatte er der Weinsäure die Formel $C_4H_5O_5$ zugeschrieben, und wenn er gegen 1831 sich zu ihrer Modifikation bewegen ließ, wurde er von sorgfältigeren Analysen dazu bestimmt und nicht vom Glauben, daß das Vorhandensein einer ungeraden Zahl seiner Wasserstoffatome unmöglich wäre. (Annales de chimie et de physique tome 46, S. 113.)

Im Jahre 1835 hatten ihn die Versuche schon, wenn auch nicht von der Notwendigkeit, so doch wenigstens von der Tatsache überzeugt, daß seine Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- usw. -Atome nie in ungerader Zahl vorkamen. In der vierten Ausgabe seiner Abhandlung der Chemie drückt er sich folgendermaßen aus:

„Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 6,2398. Man zeigt es durch das Symbol H *an. Aber der Wasserstoff hat eine ausgesprochene Neigung zur Verbindung mit anderen Körpern in Form von Doppelatomen, und es kommt selten vor, daß die Gesamtanzahl der Atome in den Verbindungen ungerade ist. Da der Wasserstoff diese Eigenschaft mit anderen Körpern, besonders mit vielen Metalloiden teilt, ist es oft wünschenswert, ein solches Doppelatom durch ein eigenes Symbol ausdrücken zu können. Zu diesem Zweck stellt man den Buchstaben an einem Drittel seiner Höhe mit einem Querstrich versehen dar*"[2]).

---

[1]) Traité de Chimie, Bruxelles 1838, Bd. I, S. 250.

[2]) Traité de Chimie, Bruxelles 1838, Bd. I, S. 80.

Beiläufig dieselben Bemerkungen macht er für Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen.

Den Gebrauch des Querstrichs am Symbol eines Elements anstatt des Koeffizienten 2 hatte er im Jahre 1827 eingeführt, als man das Symbol mit dem Koeffizienten 2 häufiger anwenden mußte. So schrieb er $\overline{H}$ für H_2, $\overline{Cl}$ für Cl_2, $\overline{N}$ für N_2, $\overline{P}$ für P_2 usw.

Diese quergestrichenen Symbole nahmen später eine größere Bedeutung an, da sie diese Atompaare, die an den Verbindungen immer ungespalten teilnahmen, anzeigten.

In derselben Abhandlung, als er weiter das Atomgewicht des Wasserstoffs und dessen Anwendung als Einheit der anderen Atomgewichte behandelte, fand er keine ernste Schwierigkeit vor in den Fällen, in denen nicht das Gewicht eines einzigen Wasserstoffatoms, sondern das von zwei, d. h. des doppelten Atoms erfordert wurde, so daß das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 wurde; so sehr war er davon überzeugt, daß jene zwei durch das quergestrichene Symbol $\overline{H}$ ausgedrückten Wasserstoffatome sich in den chemischen Reaktionen nie voneinander trennten.

Jene Chemiker also, die das System von Dalton und von Wollaston wieder aufnahmen, d. h. die Radikale des Wassers und der Oxysäuren als einfache Atome (Aequivalente) betrachteten, hatten nichts anderes zu tun, als den Querstrich aus den Symbolen einiger Metalloide wegzulassen, d. h. in ihren Mengen, die anderseits in den zusammengesetzten Atomen immer vereint eintraten, eine Angabe abzuschaffen, die der Erklärung der chemischen Reaktionen vermittels des dualistisch-additionellen Systems gar nichts nützte und welche im Gegenteil auf Betrachtungen gestützt war, die mit der Gesamtheit eines solchen Systems, wie wir in der Fortsetzung dieser Abhandlung immer mehr erörtern werden, nicht im Einklang standen.

Eine andere Folge des Systems, vermittels der dualistisch-additionellen Ideen die Gewichte der zusammengesetzten Atome abzuleiten, war die Verschiedenheit der Volumina im gasförmigen Zustande. Ich bezeichne hier nach dem Beispiel von Dalton, Proust (Annals of Philosophy VI, 1815) und später von Gmelin als Volumen des Atoms das von einer gleichen Atomanzahl, unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen, im gasförmigen Zustande eingenommene Volumen, und nehme als Einheit, wie gebräuchlich, das von einer gleichen Anzahl von Sauerstoffatomen eingenommene Volumen; man sieht sofort, daß dies nichts anderes als das Aequivalent oder Aequivalentvolumen jener ist, die diese Benennung an Stelle des Atoms anwandten.

Das Wasseratom $H_2O = \overline{H}O$ nahm das gleiche Volumen ein wie dasjenige des Wasserstoffs und das doppelte Volumen wie das des Sauerstoffs, das es enthielt; deshalb wurde ein solches Volumen durch die Zahl 2 ausgedrückt. Auch die Atomvolumina von H_2S, H_2Se, H_2Te, von CO_2, SO_2 waren gleich 2, da alle dem Volumen der mit 2 Atomen darin eintretenden Bestandteile gleich waren.

Durch die Zahl 4 wurden aber die Volumina der durch die Formeln $N_2H_6 = \overline{N}H_3$, $P_2H_6 = \overline{P}H_3$, $As_2H_6 = \overline{As}H_3$ versinnbildlichten zusammengesetzten Atome des Ammoniaks, des Schwefelwasserstoffs und des Arsenwasserstoffs ausgedrückt, da diese Volumina gleich $^2/_3 = {}^4/_6$ des darin enthaltenen Wasserstoffvolumens, also gleich 6 waren. Gleich 4 waren auch die Volumina der Atome der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, die durch die Formeln $H_2Cl_2 = \overline{HCl}$, $H_2Br_2 = \overline{HBr}$, $H_2J_2 = \overline{HJ}$ ausgedrückt waren, da diese Volumina das zweifache des darin enthaltenen Wasserstoffs betrugen.

Da Berzelius für das Stickstoffoxyd die Formel N_2O_2 ($\overline{N}O_2$) der einfacheren NO vorgezogen hatte, damit die Atome aller Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen eine gleiche Menge Radikal enthielten und damit von dem Gesetz des Doppelatoms N_2 keine Ausnahme gemacht werde, folgte daraus, daß, während das Atom des Stickstoffoxyduls N_2O ($\overline{N}O$) 2 Volumina einnahm (nämlich das Volumen des Stickstoffs), das Oxyd N_2O_2, 4 Volumina (nämlich des Volumens der Bestandteile) beanspruchte. Vergleicht man dies mit der Anwendungsweise, die Dalton vermittels der spezifischen Gasgewichte der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs machte, um die bezüglichen Atomgewichte und die Konstitution daraus abzuleiten (s. S. 397), so wird der Leser mit Staunen bemerken, daß sich Dalton den heutigen Anschauungen manchmal mehr näherte als Berzelius.

Der Umstand, daß die Gasvolumina der meisten zusammengesetzten Atome 2 oder 4 waren, schien auf Berzelius keinen Eindruck zu machen, und er begriff infolgedessen auch nicht, warum man gegen die der Formel SiO_3 des Kiesels entsprechende Formel $SiCl_6 = S\overline{Cl}_3$ für das Siliziumchlorid Einwände erheben könnte, nur weil sie ein 3 Raumteile (die Hälfte des darin enthaltenen Volumens des Chlors) einnehmendes Volumen ausdrückte.

Wenn die zusammengesetzten Atome selbst von derselben Reihe, wie H_2S und H_2Cl_2, verschiedene Volumina einnehmen, die meistens im Verhältnis von 1 : 2 zueinander und von 1 : 2 oder 1 : 4 zu dem des Sauerstoffs stehen, drängte sich da nicht naturgemäß die Frage auf: warum soll man nicht annehmen, daß bei den einfachen Körpern dasselbe

stattfinde, daß nämlich die Atome des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors ein doppelt so großes Volumen wie das Sauerstoffatom einnehmen?

Nahm man dies an, so wurden die Doppelatome ein tatsächlich einfaches chemisches Atom. Dies taten Gmelin und diejenigen, welche die Aequivalente anwandten: es war im Grunde genommen eine Rückkehr zu den Ideen Daltons, insofern modifiziert, als das Gesetz von Gay-Lussac mit aufgenommen wurde, indem man sagte, daß die Atome der einfachen und der zusammengesetzten Körper ein gleiches Volumen wie das des Sauerstoffs oder ein ganzes Vielfaches davon ausfüllten. Aber die Doppelatome einiger wasserfreier Oxysäuren, die aus der Betrachtung der relativen Volumina der Elemente entstanden, stützten sich dann fester auf die spezifischen Wärmen und auf den Isomorphismus, wie ich schon angedeutet habe und wie ich besser auseinandersetzen werde, indem ich die Phasen jenes Teils des Systems von Berzelius darzustellen gedenke, die die Atomgewichte der Metalle und die Formeln ihrer Oxyde betreffen.

Ich habe schon gesagt, daß Berzelius bereits mit Beginn des Studiums der Proportionen, beim Vergleich der Zusammensetzung der beiden Kupferoxyde und der beiden Eisenoxyde (deren Existenz er in den Ferro- und in den Ferrisalzen annahm), zum Schlusse kam, daß die zwei Kupferoxyde, welche Sauerstoff im Verhältnis von 1:2 enthielten, den ersten und zweiten Grad in der Oxydationsreihe darstellten, und daß dagegen die zwei Eisenoxyde, die Sauerstoff im Verhältnis von 2:3 enthielten, vom zweiten und dritten Grade wären, ähnlich wie die schweflige Säure und die Schwefelsäure; daß nämlich in den Kupferoxyden 1 und 2 und in den Eisenoxyden 2 und 3 Sauerstoffatome auf ein einziges Metallatom kämen, da keine Gründe vorlagen, die Menge dieses Elements anders zu betrachten.

Sowie er also die Konstitution der Bestandteile durch die atomistischen Formeln auszudrücken begann, zauderte er keinen Augenblick, den obigen Oxyden die Formeln CuO, CuO_2, FeO_2, FeO_3 zuzuschreiben. Anderseits (s. S. 42/43, 76) hatte er aus anderen Betrachtungen abgeleitet, daß die Tonerde O_3 enthielt, trotzdem sie das einzige Aluminiumoxyd war, und hatte ihr die Formel AlO_3 zugeschrieben. Die Analogien zwischen Tonerde und Ferrioxyd, die dem aufmerksamen Mineralogen schon vor der Entdeckung des Isomorphismus auffielen, brachten die beiden Formeln FeO_3 und AlO_3 in innigen Zusammenhang und gaben ihnen eine wechselseitige Bestätigung, wie einer übereinstimmende Schlußfolgerung, zu der man von verschiedenen Gesichtspunkten aus gelangt.

Aus diesen wenigen Tatsachen glaubte Berzelius folgern zu können:

1. daß eine fortgesetzte Reihe von vielfachen Metalloxyden

$$MO,\ MO_2,\ MO_3,\ MO_4,\ MO_5,\ MO_6$$

existierte; beim Kupfer lagen die beiden ersten Glieder vor, wogegen die letzten fehlten; im Falle des Eisens waren das zweite und das dritte vorhanden und es fehlte das erste (das er vergeblich suchte), vom vierten Glied existierte das entsprechende Sulfid FeS_4 (Pyrit); bei dem Aluminium war nur das dritte Glied vorhanden;

2. daß das erste Oxyd (z. B. CuO) eine schwache Basis ist; das dritte (FeO_3, AlO_3) war gleichzeitig eine schwache Säure (elektronegatives Oxyd) und eine schwache Basis; daß diejenigen Basen die stärkeren wären, die zwei Sauerstoffatome (MO_2) enthielten, wie sich dies bei den zwei Oxyden CuO_2 und FeO_2 zeigte, wo das Kupferoxyd in der höchsten und das Eisenoxyd in der niedrigsten Wertigkeitsstufe sich als kräftige Basen der beiden Metalle erwiesen.

Von diesen Betrachtungen ging er bei der Wahl der Formeln der Oxyde und der vielfachen Verbindungen der verschiedenen Metalle und infolgedessen bei der Berechnung der Atomgewichte solcher Elemente aus. Allen energischeren Basen, und waren sie auch die einzigen bekannten Oxyde der entsprechenden Metalle, schrieb er zwei Sauerstoffatome zu. Aus diesem einzigen Grund gab er den Kalium-, Natrium-, Lithium-, Barium-, Strontium-, Kalzium-, Magnesium-, Zink-, Kadmium- und Silberoxyden die Formeln:

$$KO_2,\ NaO_2,\ LiO_2,\ BaO_2,\ SrO_2,\ CaO_2,\ MgO_2,\ ZnO_2,\ CdO_2,\ AgO_2;$$

er betrachtete das als Basis auftretende Nickeloxyd als NiO_2, trotzdem die Zusammensetzung der anderen Oxyde diese Annahme anfangs nicht zu unterstützen schien; er gab den zwei Quecksilberoxyden die den Kupferoxyden entsprechenden Formeln HgO, HgO_2 und stellte, ohne zu zögern, das erste Bleioxyd (Bleiglätte) als PbO_2 und das letzte (das als Säure funktioniert) als PbO_4, das erste Kobaltoxyd als CoO_2 und das zweite als CoO_3, das erste Manganoxyd als MnO_2 und die anderen Oxyde als MnO_3, MnO_4 (außer den Salzoxyden) dar. Das Vorkommen des dem Eisensulfid FeS_4 entsprechenden vierten Gliedes MnO_4 in den Manganoxyden bestätigte gewissermaßen die für die Oxyde des letzten Metalls gewählte Reihe.

Bei den zwei Verbindungen des Chroms mit dem Sauerstoff, bei dem grünen Oxyd und bei der Chromsäure, glaubte er die Tatsache,

daß die Chromsäure zweimal soviel Sauerstoff als das Oxyd und dreimal soviel als die sie neutralisierenden Basen enthält[1]), nur durch die Annahme erklären zu können, daß im Oxyd 3 und in der Säure 6 Sauerstoffatome auf ein Metallatom enthalten wären, d. h. indem er dem ersten die Formel CrO_3 und dem zweiten CrO_6 zuschrieb. Diese Formeln zeigten schon die Analogie zwischen dem grünen Chromoxyd und dem höchstwertigen Eisenoxyd an, und der Umstand, daß das erste ebenso eine schwache Basis war wie das zweite, unterstützte diesen Vergleich, der außerdem von den weiteren Beobachtungen und vom Isomorphismus bestätigt wurde.

Für die Zinn-, Antimon-, Wismut-, Platin- und Goldoxyde, wovon keines stark basische Eigenschaften hatte, fehlte jener Ausgangspunkt, der für die anderen Reihen von Oxyden Geltung hatte; er bediente sich aller möglichen Anhaltspunkte, um einen wahrscheinlichen Schluß zu ziehen. So stellte er für das Zinn folgende Ueberlegung an:

„In den Oxyden steht der Sauerstoff im Verhältnis von 1:2, aber in den Sulfiden, deren höchstes und niedrigstes den Oxyden proportional sind, stehen die Schwefelmengen zueinander wie 2, 3 und 4. Es ist also wahrscheinlich, daß die Anzahl der Sauerstoffatome in den Zinnoxyden 2 und 4 ist“ [2]). Vielleicht stützte er diese Schlußfolgerung in Gedanken auf eine entfernte Analogie, die er zwischen den zwei höchstwertigen Zinn- und Bleioxyden (dem zweiten war die Formel PbO_4 zugewiesen worden) vermutete. Hinsichtlich des Antimons zog er in Erwägung, daß dieses *„ein Oxyd und zwei Säuren bildete, in welchen die Sauerstoffmengen in den Verhältnissen 3, 4 und 5 stehen“*, und außerdem, daß *„nach den Untersuchungen über die Sättigungsfähigkeit der Antimonsäuren, die antimonige Säure viermal soviel und die antimonische Säure fünfmal soviel Sauerstoff als die neutralisierte Basis enthielten. Diese Tatsachen,“* fügte er hinzu, *„lassen uns mit aller Wahrscheinlichkeit schließen, daß 3 Sauerstoffatome im Oxyd, 4 in der ersten Säure und 5 in der zweiten vorhanden sind“* [3]).

Dem Wismutoxyd gab er anfangs die Formel BiO_2 und infolgedessen dem einzigen entsprechenden Sulfid die Formel BiS_2, indem er annahm, daß das purpurviolette Suboxyd, dessen Zusammensetzung noch nicht geprüft worden war, die

[1]) Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris 1819, S. 132.
[2]) Essai sur la théorie des proportions. Paris 1819, S. 143.
[3]) loc. cit. S. 133.

Hälfte der Sauerstoffmenge des Oxyds enthalte[1]). Uebrigens hatte er keine Analogie zwischen den Verbindungen eines anderen Elements mit denjenigen des Wismuts bemerkt, und deshalb waren die für letztere gewählten Formeln ungebunden und von allen anderen unabhängig.

Als Formeln der Platinoxyde wählte er PtO, PtO_2 und als die der Goldoxyde AuO, AuO_3, die in der einfachsten Weise ihre bezügliche Zusammensetzung ausdrückten. Ich übergehe hier die mehr oder weniger wahrscheinlichen Hypothesen über die Oxyde von anderen damals wenig studierten Metallen, weil dieselben keinen Einfluß auf die Gesamtheit seines Systems ausübten und öfters geändert werden konnten, ohne jenes in seinen Grundzügen zu beeinträchtigen.

Durch dieses System war es ihm gelungen, die analogen Metallverbindungen in Gruppen mit ähnlichen Formeln zu ordnen, indem er das von mir auf S. 50 hervorgehobene Prinzip anwandte, daß nämlich die Oxyde, die einige allgemeine Eigenschaften gemeinschaftlich haben, dieselbe Anzahl Sauerstoffatome enthalten.

Mit einer solchen Anordnung der von der Wissenschaft gelieferten Tatsachen wurde die weitere Diskussion über die atomistische Konstitution der Verbindungen und über die Gewichte der Elementaratome erleichtert, denn man berief sich zu diesem Zweck auf die Argumente, die alle Glieder einer bestimmten Gruppe lieferten; dies war gewiß die Charakteristik der Methode von Berzelius und das Mittel, wodurch er den größten wohltuenden Einfluß auf die Entwicklung der Chemie ausübte.

Es dauerte aber nicht lange, bis Berzelius bemerkte, daß die den Metallverbindungen zugeschriebenen Formeln und die für solche Elemente berechneten Atomgewichte, die teilweise gut miteinander übereinstimmten, eine viel unsicherere Basis hatten als die Formelsysteme der Säuren und die Atomgewichte der Metalloïde. Und in der Tat, wenn man den zwei Kupferoxyden die Formeln Cu_2O, CuO anstatt CuO, CuO_2 und den zwei Eisenoxyden FeO und Fe_2O_3 anstatt FeO_2 und FeO_3 zugeschrieben hätte, so wäre daraus das Gesetz abzuleiten gewesen, daß die stärkeren Basen ein Metall- und ein Sauerstoffatom enthielten. Der einzige Grund, der ihn die Formeln CuO, CuO_2 und FeO_2, FeO_3 vorziehen ließ, war seine ursprüngliche Annahme, daß in einer Reihe von vielfachen Verbindungen die Menge des elektro-

[1]) loc. cit. S. 143.

positiven Elements ein Atom allein wäre, und nur die Anzahl der Atome des elektronegativen Elements sich ändere. Sein Glauben an diese Annahme verminderte sich aber, da so den Säuren des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens 2 Atome Radikal auf 3 oder 5 Sauerstoffatome zukamen; so begann er schon seit dem Jahre 1815 die Möglichkeit der Existenz von Metalloxyden M_2O_3 anzunehmen; doch ließ er von seinen ersten Formeln nicht ab, bis er entscheidende Gründe hatte. Der Grund, warum die Anhänger von Dalton die Formeln MO für die stärkeren Basen bevorzugten, nämlich der Umstand, daß letztere oft die einzigen Oxyde der Metalle waren und daß die Zusammensetzung ihrer neutralen Salze einfacher durch ein Atom Säure und ein Atom Basis ausgedrückt war, machten auf ihn gar keinen Eindruck; denn bei den einzigen Oxyden des Aluminiums und des Berylliums hatte er 2 Sauerstoffatome und bei ihren Salzen, wie bei denjenigen des Eisenoxyds, 3 Atome Säure annehmen müssen, was Wunder also, wenn Basen mit 2 Sauerstoffatomen und neutrale Salze mit 2 Atomen Säure existierten?

Es waren die aus den spezifischen Wärmen sich ergebenden Argumente, welche die Aenderung der Ansichten Berzelius' über die Anzahl der in den verschiedenen Reihen von Metalloxyden enthaltenen Elementaratome vorbereiteten: die im Isomorphismus entdeckten Tatsachen trugen das übrige bei und brachten ihn durch eine Verkettung von Betrachtungen zu jenem Formelsystem, das er endgültig annahm.

Schon seit 1808 hatte Dalton sich von der Ansicht losgesagt, daß die Atome gleiche Volumina unter gleichen Bedingungen in den gasförmigen Körpern einnehmen, und er hatte dagegen vermutet, daß sie eine gleiche Wärmekapazität hätten, d. h. daß *„die spezifischen Wärmen gleicher Gewichte zweier elastischer Fluida den Gewichten ihrer Atome oder Moleküle umgekehrt proportional sind“* (New System of Chemical Philosophy by J. Dalton. Part. 1, Manchester 1808, S. 72), und daß dies sowohl bei den einfachen wie bei den zusammengesetzten Körpern stattfände, gemäß seiner Idee über die Identität der Moleküle und der Atome sowie der physikalischen Aequivalenz der Atome der einfachen Körper mit den zusammengesetzten.

In einer Tafel vereinigte er die nach dieser Hypothese berechneten spezifischen Wärmen einiger elastischen Fluida sowohl von einfachen als von zusammengesetzten Körpern, deren Atomgewichte er festgestellt hatte, und er zog beim Vergleich seiner Tafel mit

den sehr unvollkommenen experimentellen Ergebnissen, die man damals besaß, folgenden Schluß: „*Alles in allem genommen, gibt es keine bestimmte Tatsache über die spezifischen Wärmen sowohl der flüssigen als der gasförmigen Körper, die meines Wissens der obigen Tafel widerspricht, und es ist zu hoffen, daß ein dem schon angenommenen analoges Prinzip bald auf die festen und flüssigen Körper im allgemeinen ausgedehnt werden könnte*“ (loc. cit. S. 75).

Von ähnlichen Vermutungen ausgehend, unternahmen Petit und Dulong ihre Untersuchungen über die spezifischen Wärmen, deren hauptsächlichste Ergebnisse sie in einer der französischen Akademie der Wissenschaften am 12. April 1819 mitgeteilten Abhandlung veröffentlichten, die in den Annales de Chimie et de Physique, X. Bd., S. 395 unter dem Titel Untersuchungen über einige wichtige Punkte der Wärmetheorie erschien. In dieser Abhandlung bewiesen sie nur für die einfachen Körper im festen Zustand die Existenz des von Dalton geahnten Gesetzes, mit folgender Tafel (S. 403):

	Spezifische Wärme, wenn die des Wassers = 1 ist	Bezügliche Gewichte der Atome, wenn das des Sauerstoffs = 1 ist	Produkt aus dem Gewichte jedes Atoms mit seiner spezifischen Wärme
Wismut	0,0288	13,30	0,3830
Blei	0,0293	12,95	0,3794
Gold	0,0298	12,43	0,3704
Platin	0,0314	11,16	0,3740
Zinn	0,0514	7,35	0,3779
Silber	0,0557	6,75	0,3759
Zink	0,0927	4,03	0,3736
Tellur	0,0912	4,03	0,3675
Kupfer	0,0949	3,957	0,3755
Nickel	0,1035	3,69	0,3819
Eisen	0,1100	3,392	0,3731
Kobalt	0,1498	2,46	0,3685
Schwefel	0,1880	2,011	0,3780

Weiter unten, auf S. 404, sprachen sie folgendes aus:

„*Man kann nun aus den in der vorangehenden Tafel enthaltenen Angaben leicht berechnen, welche Verhältnisse zwischen den Wärmekapazitäten von verschiedenartigen Atomen bestehen. Beachten wir zu diesem Zweck, daß es, um von den experimentell gefundenen spezifischen Wärmen zu denen der Teilchen selbst* (Atome) *überzugehen, genügt,*

die ersteren in die Anzahl der in gleichen Gewichten der verglichenen Körper enthaltenen Teilchen zu dividieren. Nun leuchtet es ein, daß die Anzahl Teilchen, auf gleiche Gewichte von Stoffen bezogen, in umgekehrtem Verhältnis zu ihren Gewichten, d. h. zu den Dichten der Atome stehen. Man wird also das gesuchte Resultat erreichen, wenn man jede aus der Beobachtung abgeleitete Kapazität mit dem Gewicht des entsprechenden Atoms multipliziert. Es sind dies die verschiedenen Produkte, die in der letzten Reihe der Tafel vereinigt sind.

Die Untersuchung dieser Zahlen führt allein zu einer durch ihre Einfachheit so bemerkenswerten Annäherung, daß die Existenz eines physikalischen Gesetzes sofort darin erkannt wird, das verallgemeinert und auf alle Elementarsubstanzen ausgedehnt werden kann. Denn die Produkte, um die es sich handelt und welche die (Wärme-) *Kapazitäten der Atome von verschiedener Natur ausdrücken, nähern sich so sehr der vollständigen Gleichheit untereinander, daß es unmöglich ist, die bemerkten geringfügigen Unterschiede nicht als von unvermeidlichen Fehlern, sowohl in der Messung der spezifischen Wärmen als in den chemischen Analysen* (worauf die Bestimmung der Atomgewichte sich stützte) *herrührend anzunehmen, besonders wenn man berücksichtigt, daß in gewissen Fällen die aus diesen zwei Quellen stammenden Fehler sich in derselben Richtung bewegen und infolgedessen im Ergebnis multipliziert werden. Da die Anzahl und die Verschiedenheit der untersuchten Körper uns nicht gestatten, das oben angeführte Verhältnis als zufällig zu betrachten, sind wir also berechtigt, das Gesetz zu folgern:*

Die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Wärmekapazität."

Petit und Dulong hielten es auch für wahrscheinlich, daß die einfachen Körper im gasförmigen Zustand dasselbe Gesetz befolgten, denn sie sagten:

„*Das gegebene Gesetz scheint von der von den Körpern angenommenen Form unabhängig zu sein, wenn man dieselben nur unter den gleichen Bedingungen betrachtet. Wenigstens haben wir manchen Grund, dies aus den Versuchen von den Herren Laroche und Berard über die spezifische Wärme der Gase zu folgern. Die von ihnen für das Sauerstoffgas und den Stickstoff angegebenen Zahlen weichen von der strengen Uebereinstimmung mit unserem Gesetz um einen geringeren Grad ab, als die wahrscheinlichen Fehler bei dieser Art von Untersuchungen betragen.*

Die dem Wasserstoffgas entsprechende Zahl findet man zwar

etwas zu klein, wenn man aber alle Korrekturen, welche die Autoren an den unmittelbaren Angaben der Versuche vorzunehmen gezwungen sind, aufmerksam erwägt, so erkennt man bald, daß die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasserstoffgas sich ins Gleichgewicht mit der Temperatur der umgebenden Körper setzt, im Vergleich mit den anderen elastischen Fluida, notwendigerweise in die auf dieses Gas bezügliche Bestimmung eine Ungenauigkeit bringen mußte, wovor sie sich nicht zu schützen suchten, und wenn man so weit als möglich die Ursache dieses Irrtums erwägt, so erklärt sich der gegenwärtige Unterschied, ohne daß man irgendwelche willkürliche Annahmen zu machen gezwungen ist" (loc. cit. S. 406).

Dies schien die Annahme Daltons über die Wärmekapazität der Atome in den verschiedenen physikalischen Atomen zu bestätigen, widersprach aber seiner anderen Idee über die verschiedene Anzahl der in gleichen Volumen der Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthaltenen Atome, und gab dagegen Berzelius recht; denn aus den Zahlen von Laroche und Berard hatten Dulong und Petit die Gleichheit der Wärmekapazität gleicher Volumina dieser Gase abgeleitet. Diese Tatsache wurde dann von Haykraft, de la Rive und Marcet, und besonders von Dulong durch die Untersuchungen über die spezifischen Wärmen der elastischen Fluida — der französischen Akademie der Wissenschaften am 18. Mai 1828 vorgetragen — bestätigt.

Hinsichtlich der zusammengesetzten Körper bestätigten Petit und Dulong die allzu einfache Annahme von Dalton gewiß nicht, daß die Gewichte der zusammengesetzten Atome, wie sie aus den chemischen Betrachtungen festgestellt wurden, mit den entsprechenden spezifischen Wärmen multipliziert, ganz genau dasselbe Produkt wie die einfachen Körper gäben; es scheint aber, daß sie manche Beziehung von der Art derjenigen, die Newmann, Avogadro, Regnault, Woestyn, Garnier und besonders Kopp später bewiesen, wahrnahmen. Wenigstens kann man dies aus folgenden Worten ihrer Abhandlung entnehmen (loc. cit. S. 407).

„*Wenn man aus der Bestimmung der spezifischen Wärmen der Verbindungen die spezifischen Wärmen jedes einzelnen zusammengesetzten Atoms abzuleiten sucht, durch eine ähnliche Methode wie die, welche bei den einfachen Körpern statthat, wird man bald von den zahlreichen, gleich sicheren Annahmen aufgehalten, unter denen man eine Auswahl treffen muß. Denn wenn es bisher kein sicheres Gesetz gibt, um die spezifischen Gewichte der einfachen Atome zu bestimmen,*

so kann man mit mehr Grund die Annahmen willkürlich nennen, aus welchen die Gewichte der zusammengesetzten Atome abgeleitet werden. Aber anstatt unsere eigenen Annahmen den früheren hinzuzufügen, ziehen wir es vor, abzuwarten, bis die neue, von uns eingeführte Ordnung von Betrachtungen auf eine sehr große Anzahl von Körpern und unter ziemlich veränderten Bedingungen angewandt werden kann, damit unsere Meinung auf unbestreitbare Gründe gestützt sei. Wir werden uns begnügen, zu sagen, daß, von jeder besonderen Annahme abgesehen, die bisher gemachten Bemerkungen dahin gerichtet sind, dieses ungemein wichtige Gesetz zu bestimmen, d. h. daß immer ein sehr einfaches Verhältnis zwischen der Kapazität der zusammengesetzten Atome und der Elementaratome besteht."

Aber obgleich diese Vermutungen der französischen Chemiker über die spezifischen Wärmen der Gase und der zusammengesetzten Körper schon von großer Bedeutung gegen die Auffassung Daltons über die physikalische Aequivalenz der Atome und der Moleküle in den Elementen und in den Verbindungen waren, genügten sie jedoch nicht, um darauf ernste theoretische Betrachtungen aufzubauen. Das einzige, was infolgedessen in ihrer Abhandlung wirklich die Aufmerksamkeit auf sich zog, war das Gewicht der spezifischen Wärmen der einfachen Körper im festen Zustand, das demnach das Gesetz von Dulong und Petit genannt wurde. Berzelius wußte sofort die hohe Wichtigkeit dieses Gesetzes zu schätzen, und er sagte in dem ersten Jahresbericht an die Akademie von Stockholm im Jahre 1821: „*Wenn man es bestätigen wird, wird es eines der schönsten Teile der chemischen Theorie sein.*"

Die von den zwei französischen Physikern zum Beweis ihres Gesetzes gewählten Atomgewichte waren aber nicht dieselben, die Berzelius angenommen hatte, z. B. diejenigen des Kupfers, des Eisens, des Nickels, des Zinks, des Bleis und des Zinns betrugen nur die Hälfte davon, d. h. sie stellten die Aequivalente von Wollaston dar, so daß die von Berzelius damals durch die Formel MO_2 ausgedrückten Oxyde statt dessen die Formel MO haben mußten; das Atomgewicht des Silbers betrug ein Viertel, d. h. das Silberoxyd mußte die Formel Ag_2O, wie das Kupferoxydul Cu_2O erhalten; die Atomgewichte des Goldes und des Wismuts entsprachen folgenden Formeln ihrer Oxyde: Au_2O, Au_2O_3, Bi_2O_3. *(Ich übergehe hier die Atomgewichte des Tellurs und des Kobalts, die von Petit und Dulong angenommen wurden; denn später wurde nachgewiesen, daß die spezifischen Wärmen, worauf sie gegründet, ganz unrichtig waren, und*

außerdem übten sie keinen Einfluß auf die Aenderung des Systems von Berzelius aus.)

Dulong und Petit hatten zwischen den verschiedenen möglichen Hypothesen über die Formeln der Metalloxyde diejenigen gewählt, aus welchen man die Atomgewichte deduzierte, die dem gesuchten Gesetz besser entsprachen. Uebrigens sagten sie dann selbst: *„Wenn man über die Gewichte der Atome andere, von den unsrigen abweichende Annahmen machen wollte, würde das von uns aufgestellte Gesetz anders ausgesprochen werden; doch würde jedenfalls dieses Gesetz den Ausdruck eines einfachen Verhältnisses zwischen den Gewichten und den spezifischen Wärmen der Elementaratome enthalten, und man begreift, da wir zwischen gleich glaubwürdigen Hypothesen wählen mußten, daß wir uns zugunsten derjenigen entschieden haben, welche das einfachste Verhältnis zwischen den von uns verglichenen Elementen feststellte“* (loc. cit. S. 405).

Beim Bericht über die Abhandlung von Petit und Dulong machte Berzelius hier und da einige Bemerkungen über die von jenen dem einen oder dem anderen Metall zugeschriebenen Atomgewichte; im allgemeinen zeigte er sich nicht allzusehr abgeneigt, die Basen in diesem Teile seines Systems einer Revision zu unterwerfen, da er zu den Angaben hierüber weniger Vertrauen hatte als jeder andere, und er war bereit, für die Metalle Atomgewichte anzunehmen, die dem Gesetz der spezifischen Wärmen entsprachen, wenn sie nur von anderen chemischen Angaben bestätigt wurden.

Und diese Angaben wurden nicht lange nachher vom Isomorphismus geliefert, wie man in der Folge ersehen wird.

Nichts hat so sehr dazu beigetragen, die Atomtheorie zu festigen und das System von Berzelius zu vervollständigen, als die Arbeiten von Mitscherlich über die Beziehungen zwischen der kristallinischen Form und den chemischen Proportionen, deren hauptsächliche Ergebnisse schon in den drei ersten Abhandlungen dieses Forschers mitgeteilt sind; wovon die erste der Akademie der Wissenschaften in Berlin am 9. Dezember 1819 [1]) vorgelesen wurde, die zweite im ersten Band der Vorträge der Akademie in Stockholm von 1821 [2]) erschien und die dritte vor der Akademie der Wissenschaften in Berlin [3]) zum Vortrage gelangte. Haüy hatte seit geraumer Zeit

---

[1]) In den Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XIV (1820), S. 172 veröffentlicht.
[2]) In den Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XIX (1821), S. 350 veröffentlicht.
[3]) In den Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XXIV (1823), S. 264 angezeigt.

die Meinung in die Wissenschaft eingeführt und eingebürgert, daß jede Substanz eine kristallinische Folge, d. h. eine ganz eigene primitive, von allen anderen Stoffen abweichende Form hat: den Fall ausgenommen, daß sie in den sogenannten Grenzformen kristallisiert, d. h. in jenen, die vom Würfel abstammen, der eine primitive, verschiedenen Substanzen gemeinschaftliche Form hat.

Die Gleichheit der kristallinischen Form zwischen dem Kalkkarbonat und dem Ferrokarbonat und die große Aehnlichkeit der Rhomboeder von anderen gemischten Karbonaten war von Haüy durch die Gegenwart einer wenn auch kleinen Menge Kalkkarbonat in diesen verschiedenen Mineralien und durch die Annahme erklärt worden, daß *„eine Substanz eine solche Kristallisationskraft haben kann, daß sie einer anderen, auch in sehr kleiner Menge zugemischt, die eigene kristallinische Form erteilt“*. Diese Erklärung schien durch die Bemerkungen von Leblanc, Bernhardi und Beudant bestätigt, nämlich durch die Kristallisation eines Gemisches von Ferrosulfat mit Zinksulfat, in Form des ersteren, und eines Gemisches von Zink- und Kupfersulfat unter der Form des letzteren.

Mitscherlich, der von den Ideen Berzelius' eingenommen und überzeugt war, daß zwischen der kristallinischen Form und der das Molekül bildenden Atomanzahl eine Beziehung bestehen müßte und der vielleicht über jene von mir S. 50 angeführten Worte von Berzelius nachgedacht hatte, wo die Frage aufgeworfen war, ob die auf gleiche Weise und mit derselben Anzahl Atome zusammengesetzten Salze, wie die Baryt-, Strontian- und Kalksulfate, dieselbe kristallinische Form hätten oder nicht: Mitscherlich schien über die Genauigkeit der von Haüy gegebenen Erklärung der oben angegebenen Tatsachen bald Zweifel zu hegen und neigte im Gegenteil zur Ansicht, daß verschiedene Substanzen dieselbe kristallinische Form annehmen oder, wie man sagte, isomorph sein, d. h. dieselbe ursprüngliche Form haben könnten, auch wenn diese keine Würfelform wäre; dies träte ein, wenn sie aus derselben gleich angeordneten Atomanzahl beständen; schließlich die Tatsache eines einzigen, aus zwei verschiedenen Substanzen gebildeten Kristalls sei nicht dem Ueberwiegen der kristallisierenden Kraft der einen von beiden zuzuschreiben (eine Erklärung, die mit den Ideen Haüys über das Entstehen der Kristalle wenig im Einklang steht), sondern dem Isomorphismus dieser aus derselben Atomanzahl gebildeten Substanzen: da sie dieselbe ursprüngliche Form haben, können ihre Kriställchen sich aufeinanderlegen und einen einzigen Kristall bilden.

Er bemühte sich, dies zu erklären, indem er einerseits die bekannten Tatsachen sammelte und von neuem der Prüfung unterwarf, und indem er anderseits neue Versuche anstellte, mit dem Zweck, diese Idee zu kontrollieren.

Und in den drei ersten oben angegebenen Abhandlungen gelang es ihm, die Grundzüge dieser neuen, bedeutenden Lehre, die er später immer mehr bestätigte und erweiterte, festzulegen.

In der ersten Abhandlung hebt er sofort unter den bekannten Tatsachen den Isomorphismus des Blei-, des Baryt- und auch des Strontiansulfats hervor[1]); er bemerkte, daß die Kalk-, Eisen-, Zink-, Mangan- und Magnesiumkarbonate, die nach den Beobachtungen von Haüy, Weiß und Wollaston alle als primitive kristallinische Form ein identisches oder sehr ähnliches Rhomboeder haben und in jedem beliebigen Verhältnis zusammenkristallisieren können, nach Berzelius genau dieselbe Anzahl von gleich geordneten Atomen enthielten[2]).

Beim Nachprüfen der oben angeführten Bemerkungen von Leblanc, Bernhardi und Beudant und auch von Wollaston über die Eisen-, Kupfer-, Zinksulfate, die in Mischung einheitliche Kristalle in der Form des einen derselben bilden können, obgleich sie für sich allein in verschiedenen Formen kristallisieren, löste er sofort das Problem, indem er nachwies, daß die Mangan-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Zink-, Nickel-, Magnesiumsulfate, nicht alle sieben dieselbe kristallinische Form haben, weil sie nicht mit derselben Anzahl Wasseratome kristallisieren, wenn aber letzterer Bedingung entsprochen wird, sind sie wirklich isomorph. Denn *„nicht nur die sehr seltene primitive Form, sondern auch alle Verschiedenheiten und alle geometrischen Eigenheiten des Mangansulfats stimmen mit denjenigen überein, die Haüy für das Kupfersulfat schilderte“*, und der Sauerstoff des Kristallwassers steht sowohl in dem einen wie in dem anderen zu dem der Basis im Verhältnis von 5 : 1[3]).

Das Eisen- und das Kobaltsulfat, *„in welchen das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff des Kristallwassers und dem der Basis wie 6 : 1 steht, haben beide die von Haüy für das Eisensulfat beschriebene Form; die ursprüngliche Form, die Verschiedenheiten und die Winkel ihrer Ebenen sind genau dieselben*[4]).

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XIV (1820), S. 174.
[2]) loc. cit. S. 174, 175.
[3]) loc. cit. S. 177.
[4]) loc. cit. S. 177.

Das Zink-, das Nickel- und das Magnesiumsulfat, in welchen das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff des Kristallwassers und dem der Basen 7 : 1 ist, haben die von Haüy und von Bernhardi für das Magnesiumsulfat geschilderte Form.

Wenn das Kupfer- oder das Zinksulfat, wie Beudant beobachtet und die Kommission der französischen Akademie kontrolliert hat, in Mischung mit dem Ferrosulfat in der Form des letzteren kristallisieren, dann steht in beiden oder in allen drei Salzen der Sauerstoff des Wassers zu dem der Basis im Verhältnis von 6 : 1 [1]).

Außerdem wiederholte er nicht nur den Versuch Wollastons, ein Gemisch der zwei Kupfer- und Zinksulfate in der Form des Ferrosulfates kristallisieren zu lassen, sondern er konnte auch in derselben Form ein Gemisch von zwei Sulfaten, sowohl von Kupfer und Magnesium wie von Kupfer und Nickel, ferner von Mangan und Zink und ebenso auch von Mangan und Magnesium, zum Kristallisieren bringen, Stoffe, die gewöhnlich in verschiedener Form mit einer verschiedenen Anzahl Wasseratome kristallisieren, und er bewies, daß all diese Gemische, welche die Form des Ferrosulfats haben, ohne Spuren davon zu enthalten, eine solche Menge Wasser gebunden haben, daß dessen Sauerstoff das Sechsfache von dem der Basen, wie im Ferrosulfat, beträgt.

Ihr Gemisch stellt also nur die Bedingungen her, unter welchen zwei oder mehr Salze dieselbe Anzahl Atome von Kristallwasser annehmen und infolgedessen isomorph werden, während sie isoliert eine verschiedene kristallinische Form haben, da sie eine verschiedene Menge Wasser aufnehmen.

Um die Identität der kristallinischen Form dieser sieben Salze zu bestätigen, sowohl im wasserfreien Zustand als auch im selben Wasserverhältnis verbunden, trachtete er, mit jedem derselben dreifache Salze (nämlich Doppelsalze) darzustellen, um zu ersehen, ob die Identität der Form sich bewährt hätte, und es gelang ihm, alle sieben Sulfate mit dem Ammoniumsulfat und sechs (d. h. alle, Mangan ausgenommen) mit Kaliumsulfat zu verbinden; er fand, daß diese dreizehn Salze eine analoge Zusammensetzung und identische kristallinische Form haben, d. h. die Form, welche von Haüy für das Nickelsulfat beschrieben wurde [2]).

---

[1]) loc. cit. S. 180.

[2]) loc. cit. S. 181, 182.

Dies war eines der ersten Beispiele für den Beweis des Isomorphismus von Kaliumsulfat mit dem Ammoniumsulfat.

Die sieben Basen, also Eisenoxyde, Kobaltoxyde, Manganoxyde niedrigster Wertigkeitsstufe, höchstwertige Kupferoxyde, Zink-, Nickel- und Magnesiumoxyde, denen Berzelius schon dieselbe Anzahl Elementaratome (MO_2) zugewiesen hatte, geben isomorphe Sulfate und Doppelsulfate (natürlich wenn sie eine gleiche Anzahl Wasseratome enthalten).

Von diesen geben das Eisen-, Mangan-, Zink- und Magnesiumoxyd auch isomorphe Karbonate. Es ist also wahrscheinlich, daß, wenn man diese freien Basen kristallisiert erhalten könnte, sie sich als isomorph erweisen würden [1]).

Da er kein solches Oxyd in erkennbar kristallinischer Form herstellen konnte, bewies er indirekt die Richtigkeit seiner Annahme durch das höchstwertige Eisenoxyd, die Tonerde und das Manganoxyd, in denen allen Berzelius drei Sauerstoffatome für ein Metallatom angenommen hatte.

Er bemerkte sofort den Isomorphismus der Verbindungen dieser Oxyde und der Magnesia, des Ferrooxyds und der anderen oben angeführten Basen, des magnetischen Eisenoxyds, des Spinells und des Gahnits, des gewöhnlichen Alauns und des Ferrialauns und schließlich den Isomorphismus der Tonerde und des in der Natur kristallisiert vorkommenden freien Eisenoxyds.

Nicht lange nachher vervollständigte er diesen Gegenstand, indem er durch eigene und fremde Bemerkungen die Aehnlichkeit der Zusammensetzung und den Isomorphismus sowohl der Mangan-Chromalaune als die des Kaliums und Ammoniums nachwies [2]).

Um den Beweis des Isomorphismus der Substanzen, die eine gleiche Anzahl analoger, gleich angeordneter Atome enthalten, auf fester Grundlage zu erheben, studierte er die kristallinischen Formen sowie die Zusammensetzung der Phosphate und der Arseniate. *„Die Untersuchungen von Berzelius,“* sagte er, *„haben nachgewiesen, daß die Säuren des Phosphors und des Arsens eine analoge Zusammensetzung haben und daß sie in ihren Verbindungen dasselbe Gesetz befolgen, das doch von demjenigen entfernt ist, nach welchem alle bekannten Oxyde sich zu verbinden scheinen. Infolge der merkwürdigen Identität* (im Sinne der Atomanzahl) *der chemischen Zusammensetzung*

[1]) loc. cit. S. 183, 184.

[2]) Ann. de Chimie et de Physique (1821) Bd. XIX, S. 382.

dieser Salze schien es mir angezeigt, sie zur Untersuchung meiner Idee anzuwenden."

In der ersten Mitteilung berichtete er ohne Zögern das allgemeine Ergebnis dieses Studiums; daß nämlich das Phosphat und das Arseniat derselben Basis, in demselben Sättigungszustand, gewöhnlich dieselbe Anzahl Wasseratome enthalten und isomorph sind, „*nicht nur die ursprüngliche Form* (es sind seine Worte), *vielmehr auch alle Sonderarten sind so sehr in der Größe und der Seitenanzahl und im Werte ihrer Winkel einander ähnlich, daß es ganz unmöglich ist sogar an den Kennzeichen, die zufällig zu sein scheinen, darin einen Unterschied zu finden. Das eine ahmt die Form des anderen nach, wie das graue Kobalt die Form des Schwefeleisens, das Eisenkarbonat die des Kalkkarbonats*"[1]).

Bevor er diese Bemerkungen über die Phosphate und die Arseniate in ihren Einzelheiten veröffentlichte, hielt es Mitscherlich für angezeigt, diese, sowie jene über die schon besprochenen Sulfate, mit den so genauen analytischen Methoden des schwedischen Chemikers im Laboratorium von Berzelius selbst wieder zu kontrollieren. „*Die von mir mitgeteilten Tatsachen,*" sagte er, „*haben eine solche Bestätigung erhalten, daß ich daran nichts zu ändern habe*"[2]). In der zweiten, in Stockholm 1821 erschienenen Mitteilung zeigte er den vollkommenen Isomorphismus des Kaliumbiarseniats mit dem Diphosphat derselben Basis (in beiden steht der Sauerstoff in der Säure, in der Basis und im Wasser, im Verhältnis von 5 : 1 : 2)[3]); des Ammoniumbiarseniats mit dem Diphosphat[4]); des neutralen Natriumarseniats mit dem neutralen Natriumphosphat (in welchen beiden er den Sauerstoff der Säure, der Basis und des Wassers im Verhältnis 5 : 2 : 12 fand)[5]); des Doppelarseniats von Kalium und Natrium mit dem entsprechenden Phosphat[6]); des Doppelarseniats von Natrium und Ammoniak mit dem Doppelphosphat derselben Basen[7]); des neutralen Bleiarseniats mit dem Bleiphosphat.

Beim Vergleich des neutralen Ammoniumarseniats mit dem ent-

---

[1]) loc. cit. (1820) Bd. XIV, S. 173.

[2]) loc. cit. S. 185.

[3]) loc. cit. (1821) Bd. XIX, S. 364, 373.

[4]) loc. cit. S. 373, 376.

[5]) loc. cit. S. 387, 396.

[6]) loc. cit. S. 396. Später bemerkte er, daß diese Doppelsalze ein Gemisch waren.

[7]) loc. cit.

sprechenden Phosphat bemerkte er einen sehr kleinen Unterschied in den Winkeln der ursprünglichen Form der beiden Salze.

Sofort brachte er diese Tatsache der kleinen, schon von Biot und Beudant bemerkten Unterschiede zwischen den Winkeln der Rhomboeder des Kalk- und des Magnesiumkarbonats in Beziehung mit den von ihm selbst bemerkten Unterschieden zwischen Baryt-, Strontian- und Bleisulfat und mit den kleinen Unterschieden zwischen dem Bleikarbonat, dem Strontiumkarbonat und dem Aragonit.

Er sagte also, daß die kristallinische Form besonders von der Anzahl und der Anordnung der Atome abhängt, daß aber ihre chemische Natur auch einen geringen Einfluß darauf hat, einen Einfluß, der sich durch diese kleinen Winkelunterschiede der sehr ähnlichen ursprünglichen Formen offenbart; doch dürfen trotz dieser kleinen Unterschiede die Substanzen isomorph genannt werden. Bei der Entdeckung des Isomorphismus trat also zutage, was mit der Entdeckung aller großen Gesetze einhergeht: anfangs beachtet man nur die Wirkung der vorherrschenden Ursache und man zeigt das Gesetz als sehr einfach an; durch eingehendere Untersuchungen kommen dann die Abweichungen zum Vorschein, d. h. der Einfluß der untergeordneten und nebensächlichen Ursachen tritt mehr hervor.

Einige Jahre später vervollständigte er dieses Argument durch den Nachweis, daß die Kristalle derselben Substanz, die nicht dem regulären System angehören, sich bei Erhitzung ungleich, je nach den Richtungen ausdehnen, wodurch sich ihre Winkel etwas ändern, und daß diese Unterschiede in den Winkeln derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen ungefähr sich in denselben Grenzen halten wie diejenigen, die zwischen den Winkeln der isomorphen Substanzen bei gleicher Temperatur bestehen.

Beim Studium der Phosphate und der Arseniate kam er auf die Entdeckung des Dimorphismus als die Ursache, die den Isomorphismus verbergen kann.

Er stellte das Natriumbiarseniat und das entsprechende Diphosphat dar, in denen der Sauerstoff der Säure, der Basis und des Wassers im Verhältnis 5 : 1 : 4 stand.

Gegen seine Erwartung *sind die kristallinischen Formen dieser beiden Salze mit demselben Sättigungsgrad und derselben Wasserproportion voneinander ganz verschieden und abweichend bezüglich der Zahl und der relativen Stellung der Flächen sowie des Wertes der Winkel.*

„*Während ich mich bemühte,*“ sagt er weiter, „*einen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung dieser zwei Salze zu finden, ge-*

lang es mir manches Mal, indem ich das Natriumphosphat kristallisieren ließ, es in der kristallinischen Form des Diarseniats zu gewinnen."

Das Diphosphat kann also in zwei verschiedenen Formen kristallisieren, da es die gleiche Zusammensetzung hat, nämlich dimorph ist; in einer Form allein, und zwar der selteneren, zeigt es seinen Isomorphismus mit dem Biarseniat.

Es fiel ihm sofort ein, daß diese Tatsache auf diejenige der zwei verschiedenen Formen des Kalkkarbonats Licht warf, worüber so viel diskutiert worden war; da es aber schwer ist, Mineralien frei von Verunreinigungen zu gewinnen, deren Gegenwart man die verschiedene Form des Aragonits zuschrieb, so wollte er diesen Gegenstand mit den künstlich kristallisierten Körpern weiter studieren, und es gelang ihm, den Dimorphismus eines einfachen Körpers, des Schwefels, im vollkommen reinen Zustand zu zeigen, der beliebig in der einen oder in der anderen kristallinischen Reihe kristallisieren kann.

Dies bildet den Gegenstand der dritten Abhandlung über das Verhältnis zwischen den chemischen Proportionen und der kristallinischen Form, die den Titel trägt: Ueber die Körper, die zwei verschiedene kristallinische Formen annehmen, welche Abhandlung in den Annales de chimie et de physique im Jahre 1823 (Bd. 24, S. 264) veröffentlicht wurde und mit folgenden Worten schließt:

„*Ich werde heute nicht weiter über diese Tatsache* (den Dimorphismus des Schwefels) *nachdenken, die sich auf eine Untersuchung von Berzelius über das gewöhnliche und über das weiße Schwefeleisen bezieht. Die Mineralogen haben das saure Eisensulfid, das wie der Schwefel zwei verschiedene kristallinische Formen annimmt, mit zwei Namen bezeichnet. Dieselbe Erscheinung bemerken wir im Aragonit und im Kalkkarbonat, und ich hoffe, daß die Erklärung, die ich in meiner zweiten Abhandlung gegeben habe, mit größerem Vertrauen aufgenommen werden wird, da man nun am kristallisierenden Schwefel in der Lage ist, sich von der Wahrheit der Tatsache selbst besser zu überzeugen.*"

So konnte Mitscherlich in wenigen Jahren das Gesetz des Isomorphismus nachweisen und die Hindernisse beseitigen, die sich seiner Kontrolle und seiner Anwendung entgegensetzten.

Hier angelangt, fand er die meisten von Berzelius in treffender Weise erratenen Analogien zwischen den verschiedenen Metalloxyden durch seine Studien bestätigt.

Denn der Isomorphismus einer Form des Kalkkarbonats mit den Baryt-, Strontian- und Bleioxydkarbonaten, ferner der Isomorphismus der anderen Form mit den Ferrooxyd-, Manganoxyd-, Zinkoxyd- und Magnesiumkarbonaten bestätigte, daß die Oxyde beider Reihen eine gleiche Anzahl Metall- und Sauerstoffatome enthalten; mit Recht nahm er an, daß die Karbonate aller dieser Oxyde die zwei kristallinischen Formen des Kalkkarbonats annehmen können, d. h. daß sie wie dieses isodimorph sind, daß sie aber aus unbekannten Gründen bisher entweder nur in der einen oder der anderen der beiden Formen vorgekommen sind.

Der Isomorphismus der Sulfate des Eisenoxyduls, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Magnesia mit den Sulfaten des Kupferoxyds, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyduls, wenn sie allein oder vermischt mit gleichen Wasserproportionen kristallisieren, und der Isomorphismus der Doppelsulfate von Kalium- und Ammoniumsulfat bestätigten weiterhin, daß auch die Oxyde zweiten Grades dieselbe Anzahl Metall- und Sauerstoffatome enthalten. Wenn die Baryt-, Strontian- und Bleioxydsulfate untereinander, nicht aber mit den Sulfaten der anderen Oxyde isomorph sind, welche die Doppelsulfate bilden, wenn das Kalksulfat, Gips, weder mit den ersten noch mit den zweiten isomorph ist, so kommt dies daher, daß die ersten wasserfrei sind und das letzte eine Wassermenge enthält, die in den anderen Sulfaten nicht vorgekommen war.

So wurden die folgenden Metalloxyde in eine einzige Gruppe gefaßt: Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Kalkoxyd, Barytoxyd, Strontiumoxyd, Bleioxyd, denen allen Berzelius damals ein Metallatom und zwei Sauerstoffatome zugeschrieben hatte.

Außerhalb dieser Gruppe verblieben schon seit damals das Kalium-, das Natrium- und das Silberoxyd, denen Berzelius eine den vorhergehenden ähnliche Zusammensetzung zuschrieb, aus dem einzigen Grund, weil sie starke Basen waren.

Anderseits haben wir bereits gesagt, wie die Analogie der Konstitution des Eisenoxyduls mit dem Mangan-, Chrom- und Aluminiumoxyd vollständig bestätigt wurde, denen drei Sauerstoffatome auf ein einziges Metallatom zugeschrieben worden waren.

Außerdem traten die den zwei Oxydgruppen zugewiesenen Formeln in engere Beziehungen zueinander durch die zwei Eisenoxyde und die zwei basischen Manganoxyde, wovon das eine der einen Gruppe, das andere der anderen Gruppe zugehörte. Seit damals genügte es, die

Formel eines einzigen dieser beiden Oxyde nachzuweisen, damit die Formeln aller anderen und folglich auch die aus den analytischen Angaben für jedes Metall abgeleiteten Atomgewichte bewiesen wären; bei notwendiger Aenderung der Formel eines Oxyds allein mußte man diejenigen aller anderen, der einen und der anderen Gruppe entsprechend ändern. Als man also annehmen mußte, daß die mit drei Sauerstoffatomen im Chromoxyd verbundene Metallmenge nicht ein einziges, sondern zwei Atome darstellte, daß also die Formel eines solchen Oxyds nicht CrO_3 sondern Cr_2O_3 sei, mußte man auch die Formeln der anderen isomorphen Oxyde, nämlich die der Tonerde, des Mangan- und des Eisenoxyds in Al_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3 statt AlO_3, MnO_3, FeO_3 umändern, und infolgedessen die von Berzelius bisher angenommenen Atomgewichte durch zwei dividieren.

Dann mußte man auch im Eisen- und Manganoxydul eine gleiche Anzahl Metall- und Sauerstoffatome, am einfachsten 1 und 1, annehmen, und deshalb gab man ihnen die Formeln FeO und MnO; man wurde dann dazu geführt, allen Oxyden derselben Gruppe, nämlich dem Kupferoxyd, dem Nickeloxyd, dem Kobaltoxyd, dem Zinkoxyd, dem Magnesiumoxyd, dem Kalziumoxyd, dem Baryt-, dem Strontium- und dem Bleioxyd eine ähnliche Konstitution zuzuschreiben.

Man sagte damals, daß alle starken Basen durch MO anstatt MO_2 darzustellen wären, und diese Formel wurde, mangels von Gegengründen, auch auf Silber-, Kalium- und Natriumoxyd angewandt, die keinen Isomorphismus mit der Kalkgruppe zeigten. Dem Kupferoxydul (Suboxyd) mußte man die Formel Cu_2O zuschreiben, da das Kupferoxyd CuO war. Den zwei Quecksilberoxyden gab man gleichfalls die Formeln Hg_2O und HgO, nicht weil der Isomorphismus das eine oder das andere Oxyd mit anderen von bekannter Konstitution in Zusammenhang gebracht hätte, sondern weil die Gründe hinfällig geworden waren, aus denen heraus dem Quecksilberoxyd, der stärkeren Basis von den beiden Oxyden, die Formel MO_2 zuzuerkennen gewesen wäre.

So wurden die Chemiker durch das Studium der Oxyde eines einzigen Metalls zu jenem System von Atomgewichten der Metalle und zu Formeln ihrer Oxyde zurückgeführt, die von den Anhängern Daltons und Wollastons und von Petit und Dulong vorgezogen worden waren.

Dies erfolgte besonders durch die Fortsetzung der Studien von Mitscherlich selbst über die Beziehung zwischen den kristallinischen Formen und der Zusammensetzung der Körper. Er glaubte anfangs

an die Festigkeit der Argumente von Berzelius, denen zufolge den zwei Eisenoxyden, den entsprechenden Manganoxyden und den beiden Kobaltoxyden die Formeln MO_2 und MO_3 zukämen. Ich werde hier seine eigenen Worte aus seiner ersten Abhandlung anführen:

„Die chemischen Untersuchungen über die Oxydationsgrade des Eisens, des Mangans und des Kobalts setzen außer Zweifel, daß das Metall mit zwei Proportionen oder Atomen Sauerstoff im Protoxyd verbunden ist, weil im Superoxyd drei vorhanden sind“ [1]).

Nachdem er aber durch sorgfältige Versuche nachgewiesen hatte, daß die Sulfate und die Arseniate derselben oder der isomorphen Basen in der kristallinischen Form und in der Zusammensetzung einander ähnlich sind, so wie die Phosphate und Arseniate, entdeckte er auch, daß die Chromate mit den entsprechenden Sulfaten isomorph sind. Man mußte also in der Chromsäure ein Metallatom und drei Sauerstoffatome annehmen, d. h. ihr die der Schwefel- und Selensäure SO_3 und SeO_3 ähnliche Formel CrO_3 geben.

Da nun Berzelius dem Chromoxyd die dem Eisenoxyd FeO_3, ähnliche Formel CrO_3 zuerkannt hatte, mußte er der Säure die Formel CrO_6 geben; da es einmal nachgewiesen war, daß, wenn die Konstitution der Schwefelsäure SO_3 wäre, die der Chromsäure CrO_3 sein mußte, und daß infolgedessen das Atomgewicht des Chroms die Hälfte des von Berzelius angenommenen war, so mußte die Zusammensetzung des Chromoxyds durch die Formel Cr_2O_3 ausgedrückt werden; dies bewirkte jene oben angegebene Wechselverkettung in den Formeln der Oxyde. Unmittelbar darauf sammelte Mitscherlich neue Beweise zur Stütze dieser Aenderungen, indem er die Zusammensetzung und die kristallinischen Formen der Manganate studierte.

Die Manganate fand er mit den entsprechenden Chromaten, Sulfaten und Seleniaten isomorph; demzufolge mußte die Mangansäure, wie sie in den Salzen angenommen wurde, die Formel MnO_3 haben, und demnach das entsprechende, dem Eisenoxyd isomorphe Oxyd mit Mn_2O_3 und das dem Eisenoxydul, dem Kalkoxyd usw. isomorphe Manganoxydul mit MnO zu formulieren sein.

Ein anderes höchst wichtiges Ergebnis erzielte Mitscherlich beim Studium der Mangansäuren. Er deckte den Isomorphismus einiger Permanganate mit den entsprechenden Perchloraten auf, was von Wöhler vollständig bestätigt wurde, welcher nachwies, daß sie vermischt kristallisieren können. Mit Rücksicht auf die Formel SO_3 der

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1820) Bd. XIV, S. 174.

Schwefelsäure, muß die der Mangansäure MnO_3 sein; man wurde also dadurch gezwungen, die Zusammensetzung der Permangansäure, wie man sich dieselbe in den Salzen vorstellte, mit der Formel Mn_2O_7 auszudrücken, und folglich die der Perchlorsäure mit der Formel Cl_2O_7, wie Berzelius aus den Gasvolumen abgeleitet hatte. Der Isomorphismus der Manganate mit den Sulfaten und jener der Permanganate mit den Perchloraten war wechselseitig bewiesen, und er setzte in einem einzigen System die den Säuren des Schwefels und des Selens zugeschriebenen Formeln mit denen des Chlors und des Jods, sowie die Metalloxyde der zwei angeführten Gruppen und die Atomgewichte der wichtigsten Metalloide und Metalle miteinander in Beziehung. Man konnte nun sagen, daß wenn die Atomgewichte des Schwefels und des Sauerstoffs diejenigen waren, die den Formeln H_2O, H_2S, SO_2, SO_3 entsprachen, dann die Atomgewichte des Chlors und des Jods den Formeln H_2Cl_2, Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_5, Cl_2O_7 entsprachen, daß nämlich, im Falle die in den Atomen der schwefligen und der Schwefelsäure, der selenigen und der Selensäure enthaltene Schwefel- oder Selenmenge ein einziges Atom ausmachte, die in den Oxysäuren der Halogene enthaltene Menge zwei Atome (Doppelatom) darstellte; wenn demzufolge in den entsprechenden Oxyden und Sulfiden jedes Sauerstoffatom einem Schwefelatom entsprach, so war in den entsprechenden Oxyden und Chloriden jedes Sauerstoffatom zwei Chloratomen gleichwertig. Man bestätigte also durch den Isomorphismus das Vorhandensein der sog. Doppelatome wenigstens bei den Halogenen.

Mitscherlich ermaß sofort die hohe Wichtigkeit dieser Verkettung der verschiedenen Teile des Anwendungssystems der Atomtheorie und schloß seine Abhandlung „Ueber die Mangansäure, die Permangansäure, die Perchlorsäure und die von diesen Säuren gebildeten Salze“ [1]), mit folgenden Worten:

„Der Isomorphismus der Permanganate und der Perchlorate hat eine große Wichtigkeit für das Verhältnis zwischen der kristallinischen Form und der chemischen Zusammensetzung, weil die meisten Metalle nun mit den gasförmigen Körpern verglichen werden können. Da das Mangan in seiner niedrigsten Oxydationsstufe mit dem Kalk isomorph ist, und da das Kupferoxyd, das Eisenprotoxyd usw., das Manganoxyd mit dem Eisen-, Chrom- und Aluminiumoxyd isomorph sind, ebenso wie die Mangansäure mit der Chromsäure, die Schwefel- mit der Selensäure und wie die Permangansäure mit der Perchlorsäure, so

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1832) Bd. IL, S. 113, 130.

kann man die angeführten Metalle, den Schwefel und das Selen mit dem Sauerstoff, dem Chlor und dem Jod vergleichen."

Da damals noch die Erwartung herrschte, daß die gasförmigen Dichten der einfachen Körper ihre Atomgewichte direkt angeben könnten, glaubte Mitscherlich in jenem Augenblick, man könnte auf diese Weise das Fehlen der Gasdichten der Metalle ersetzen. Dies alles war die Vervollständigung seines Plans, als er die Studien über die Beziehungen zwischen den kristallinischen Formen und der atomistischen Zusammensetzung begann, da er bei der Entdeckung des Isomorphiegesetzes sofort gesagt hatte, daß seine Anwendung viele Zweifel über die relative Atomanzahl in den Verbindungen beheben würde.

Wie vorauszusehen, nahm Berzelius die Ergebnisse der Studien von Mitscherlich, die größtenteils in seinem Laboratorium und unter seiner Mitwirkung kontrolliert worden waren, mit großem Enthusiasmus auf; sie bestätigten viele Analogien, die er erraten hatte, und verwirklichten seinen Wunsch, dieselben in sicherer und beständiger Weise kritisch beurteilen zu können.

Die Modifikationen an den Atomgewichten der Metalle und an den Formeln der Oxyde, zu welchen die Studien von Mitscherlich führten, waren genau dieselben, die er aus anderen Betrachtungen heraus machte. Ich habe schon gesagt, daß sein Vertrauen zu seinem ersten System der Atomgewichte der Metalle, das auf der Deutung der Konstitution der zwei Eisenoxyde FeO_2 und FeO_3 und der zwei Kupferoxyde CuO und CO_2 aufgebaut war, vom Gesetz von Petit und Dulong über die spezifischen Wärmen stark erschüttert worden war; dieses Gesetz führte dazu, den Eisenoxyden die Formeln FeO und Fe_2O_3 und den Kupferoxyden Cu_2O und CuO zu geben, und er hatte außerdem versprochen, diese Modifikationen anzunehmen, wenn sie von anderen chemischen Tatsachen bestätigt würden.

Denn die erste Wahl der Formeln FeO_2 und FeO_3, ferner CuO und CuO_2 datierte aus jenen Jahren her, als er Verbindungen von zwei Atomen eines Radikals mit einem, drei oder fünf Sauerstoffatomen nicht angenommen hatte; die Abneigung gegen die Formeln Fe_2O_3, Cu_2O mußte immer geringer werden, nachdem er die Formeln der Oxysäuren des Stickstoffs, des Arsens, des Phosphors und des Chlors angenommen hatte.

Die Formeln Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_2O_3 und Cr_2O_3, welche drei Sauerstoffatome in den zusammengesetzten Atomen dieser mit anderen Oxyden gleich Säuren sich verbindenden Oxyde anzeigten, entsprachen

weiter der bevorzugten Regel von dem Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Säuren und dem der Basen.

Man kann also mit Recht sagen, daß das System der den Formeln der starken Basen als MO_2 entsprechenden Atomgewichte im Geiste von Berzelius nur aus Trägheit fortlebte, da es mit keiner seiner wissenschaftlichen Ueberzeugungen verknüpft war. Durch das Gesetz der spezifischen Wärmen von Petit und Dulong wurde diese Trägheit erschüttert, und kaum kam das Argument der Zusammensetzung der Chromate hinzu, in welchen der Sauerstoff der Säure dreimal soviel als der der Basis, wie in den Sulfaten, betrug, da entschloß sich Berzelius die bis dahin angewandten Formeln der Oxyde aufzugeben und diejenigen anzunehmen, die dem Eisenoxyd und seinen Isomorphen zwei Metallatome und drei Sauerstoffatome, und die dem Eisenoxydul, dem Kupferoxyd oder allen Oxyden derselben Gruppe und weiter allen starken Basen ein Metallatom auf ein Sauerstoffatom zuschrieben. Dies teilte er im Bericht der Fortschritte der Chemie im Jahre 1828 mit folgenden Worten mit[1]):

„Bei einer Umarbeitung meines Lehrbuchs der Chemie für eine neue deutsche Auflage, die in Berlin besorgt wird, habe ich eine Revision aller der Umstände versucht, die als Leitfaden zur Beurteilung des relativen Gewichtes der Atome der einfachen Körper dienen können. Es ist nicht genug, daß wir mit einiger Sicherheit die relativen Mengen, in denen die Körper diese oder jene Verbindung miteinander hervorbringen, kennen, sondern wir müssen noch weiter gehen. Wir müssen entdecken, was in der Reihe von multiplen Proportionen die Einheit eines jeden Körpers, oder was in der Korpuskulartheorie sein Atom ist. — Die wenigen Chemiker, die sich mit Aufstellungen in diesem Gegenstande beschäftigten, haben angenommen, daß sich bei Verbindung der Körper vorzugsweise ein Atom mit einem Atom vereinigt; und also immer, wenn sich ein brennbarer Körper mit Sauerstoff nur in einem einzigen Verhältnis verbunden hat, so muß dies ein Atom Radikal und ein Atom Sauerstoff sein.

Ich habe schon bei Abhandlung dieses Gegenstandes im dritten Teile des Lehrbuches (Lärbock i Chemien, Stockholm 1818, S. 100) *gezeigt, daß man nicht annehmen könne, daß dies mit einiger Sicherheit zu einem zuverlässigen Resultat führe, und daß das hiernach abgeleitete Resultat nicht selten unrichtig ausfallen müsse, ohne daß man eine Unsicherheit zu vermuten Ursache habe, und daß es Verhältnisse gibt,*

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von J. Berzelius. Tübingen 1828, S. 67.

in denen sich, besonders oxydierte, Körper miteinander vereinigen, die von der Anzahl von z. B. Sauerstoffatomen in Oxyden und Säuren bestimmt zu werden scheinen, und die in Erwägung gezogen werden müssen. Durch Beobachtung dieser Umstände ist es mir, wie ich hoffe, geglückt, mit sehr wenigen Ausnahmen, mit einiger Zuverlässigkeit die Anzahl von Sauerstoffatomen in den oxydierten unorganischen Körpern aufzufinden. Dagegen entstand immer eine Unsicherheit hinsichtlich der Anzahl von Atomen des brennbaren Körpers. Bei Vergleichung der Verhältnisse, nach denen sie Verbindungen eingehen, war es möglich, so nahe zu kommen, daß man mit einiger Sicherheit bestimmen konnte, die gefundene Vereinigungsproportion enthalte entweder ein oder zwei Atome brennbares Radikal, welches von beiden aber, ließ sich nicht mit einiger Sicherheit entscheiden (Essai sur la théorie des proportions chimiques etc., Paris 1819, S. XIII). *Von diesen beiden Fällen mußte, zur Bildung von Formeln und Zahlen, einer gewählt werden, und ich nahm den am einfachsten scheinenden, nämlich ein Atom. — Seitdem indessen sind mehrere Umstände entdeckt worden, die als Leitfaden bei dieser Beurteilung dienen können, und auf die ich sorgfältig acht hatte, um das Entscheidende, was sie mit sich brachten, zu vergleichen und zu prüfen; solche Umstände sind: 1. Das von Dulong und Petit bemerkte Verhältnis zwischen dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme* (Jahresbericht 1822, S. 19), *wo bei Körpern, deren spezifische Wärme sie bestimmt hatten, das von mir angegebene Atomgewicht, mit der spezifischen Wärme multipliziert, entweder dieselbe Summe, oder die doppelte Summe und bisweilen auch einen Bruch gab; aus welchen Untersuchungen dann zu folgen schien, daß mehrere der für ein Atom angegebenen Gewichte eigentlich das Gewicht von zwei Atomen waren. — 2. Mitscherlichs bekannte Entdeckung, daß Körper, die aus einer gleichen Anzahl von auf gleiche Weise verbundenen einfachen Atomen zusammengesetzt sind, eine gleiche Kristallform annehmen, wodurch man die atomistische Zusammensetzung, wenn sie für einen einzigen Körper in einer von Mitscherlichs isomorphen Reihen erwiesen ist, für alle die anderen als bekannt annehmen konnte, und 3. Vergleichungen zwischen den Oxydationsreihen des Stickstoffs und Chlors auf der einen Seite und des Mangans und Chroms auf der anderen, von denen es sehr wahrscheinlich wurde, daß die Oxydationsreihe beider Klassen dieselbe sei, daß aber beim Mangan das erste Glied und beim Chrom die beiden ersten Glieder fehlten. — Es ist z. B. vom Chromoxydul bekannt, daß es 3 Atome Sauerstoff enthält. Die Chromsäure enthält auf eine*

gleiche Menge Chrom doppelt soviel Sauerstoff als das Oxydul und müßte folglich 6 Atome Sauerstoff enthalten; aber in ihren neutralen Salzen sättigt sie eine Quantität Basis, deren Sauerstoff ein Drittel von dem der Säure ist, was bei allen Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff der Fall ist. Um diesen Punkt mit dem multiplen Verhältnis zwischen dem Sauerstoffgehalt des Oxyduls und der Säure in Einklang zu bringen, bleibt derjenige Fall als der wahrscheinlichste, daß die Säure aus 3 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Chrom und das Oxydul aus 3 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Chrom besteht. Mit dem Chromoxydul sind Manganoxyd, Eisenoxyd und Tonerde isomorph, folglich müssen auch in diesen, von denen wir schon wußten, daß sie 3 Atome Sauerstoff enthalten, 2 Atome Radikal enthalten sein. Wenn aber das Eisenoxyd aus $2Fe + 3O$ besteht, so muß das Eisenoxydul aus $Fe + O$ und die ganze Reihe der mit diesem isomorphen Oxyde aus einem Atom Radikal und einem Atom Sauerstoff bestehen. Vergleicht man dies nun mit Dulongs und Petits Versuchen über das Verhältnis der spezifischen Wärme zum Atomgewicht, so bekommt man (mit Ausnahme von Kobalt und Silber, die auf verwickelte Verhältnisse deuten) ganz dasselbe Resultat. Infolge dieser Schlüsse hielt ich es für notwendig, das Atomgewicht eines großen Teiles der Körper auf die Hälfte herabsetzen zu müssen, wodurch die meisten stärkeren Salzbasen zu der einfacheren Zusammensetzung von einem Atom Radikal mit einem Atom Säure reduziert werden. — So sind sie gewiß auch von mehreren betrachtet worden, solange man nicht mehr als entweder einen oder zwei Oxydationsgrade kannte, in denen sich der Sauerstoff $= 1 : 2$ oder $= 1 : 3$ verhielt. Es ist gewiß ein Glück, das Rechte zu finden, aber seinen eigentlichen Wert bekommt es erst dann, wenn man beweisen kann, daß es das Rechte ist. Leider steht indessen in dieser Hinsicht die Gewißheit unseres Wissens noch auf einem solchen Fuß, daß wir uns noch zu den größeren Wahrscheinlichkeiten halten müssen. — Durch diese Aenderung in den Atomgewichten der einfachen Körper entsteht auch eine Aenderung in dem der zusammengesetzten, welche gleichwohl in den meisten Fällen nur von der Art ist, daß die in den von mir herausgegebenen Tabellen angegebenen Atomgewichte das Gewicht von 2 Atomen ausmachen, weshalb man in der Zusammensetzungsformel nur die Aenderung zu machen braucht, daß man den Buchstaben, welcher das elektropositivste Element ausdrückt, als den Ausdruck für 2 Atome betrachtet. Hinsichtlich der Proportionsberechnungen, für welche diese Tabellen herausgegeben sind, haben diese Veränderungen keinen Einfluß auf die Richtigkeit der berechneten Zahl.

Vor Einführung dieser veränderten Ansichten in das Lehrbuch habe ich sie in einem der wissenschaftlichen Journale Deutschlands (Poggendorffs Annalen VII, S. 397, S. 177) *bekannt gemacht, auf das ich deshalb, sowie auf den nun erschienenen dritten Teil der deutschen Auflage des Lehrbuchs für das weitere verweisen kann; ich will hier nur ein Verzeichnis der Atomgewichte der brennbaren Körper und ihrer Oxyde nebst der atomistischen Konstitution der letzteren hinzufügen.*

Hierbei zeigt sich nun hinsichtlich der Formeln die Notwendigkeit eines Zeichens für ein Doppelatom, d. h. für den Fall, wo ein Oxyd aus zwei Atomen Radikal und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist. Das Einfachste wäre wohl, den Buchstaben zu verdoppeln, dies läßt sich aber in den Formeln öfters nicht so leicht lesen, weshalb ich es vorgezogen habe, durch das unterste Dritteil des Buchstabens, welcher ein Atom bedeutet, einen Strich zu ziehen, wenn er zwei Atome bedeuten soll, z. B. $\overline{HO} = H^2O$, *Wasser,* $\overline{NH^3} = N^2H^6$, *Ammoniak usw. In der folgenden tabellarischen Aufstellung enthält die erste Kolumne die Formel, die dritte Kolumne das Atomgewicht, verglichen mit dem Gewichte des Sauerstoffs als Einheit, und die vierte das Atomgewicht, wenn das des Wasserstoffs als Einheit genommen ist. Man kann daraus sehen, auf welche Art die Analysen, die man jetzt gegründeterweise als die genauesten betrachten kann, mit der Idee übereinstimmen, daß alle Atomgewichte gerade Multipeln von dem des Wasserstoffs seien.*"

Sodann folgt die neue Tafel der Atomgewichte.

Der Isomorphismus der Chromate und der Manganate mit den Sulfaten und Seleniaten, sowie der Perchlorate mit den Permanganaten kam also zur rechten Zeit, um der neuen Tafel der Atomgewichte eine feste Stütze zu geben, und er vergrößerte das Vertrauen des schwedischen Chemikers zur Atomtheorie und zu der Entdeckung von Petit und Dulong und besonders zu derjenigen von Mitscherlich.

Das System der von Berzelius nach 1828 angenommenen Atomgewichte der Elemente und der Formeln der Verbindungen, das doch immer auf dem von ihm für unerschütterlich gehaltenen Grunde des additiv-elektrochemischen Dualismus fußte, wollte alle chemischen Analogien mit den vom Isomorphismus und den spezifischen Wärmen gelieferten Angaben zusammenstellen.

Und die aus den zwei letzten Reihen von Tatsachen gewonnenen Betrachtungen nahmen nach und nach und fast unmerkbar die Stelle der von den Gasdichten der Elemente abgeleiteten Annahmen ein,

welch letztere nach den Untersuchungen von Dumas und Mitscherlich auch bei Berzelius das anfänglich volle Vertrauen einbüßten.

Dieser im Jahre 1828 entworfene Plan wurde aber erst nach den denkwürdigen Arbeiten von Regnault über die spezifischen Wärmen ausgeführt.

Bis dahin verblieben unter den verschiedenen Teilen des Systems der Atomgewichte und der Formeln des schwedischen Chemikers mehrere Lücken, gewisse Inkonsequenzen und einige Verwirrungen bestehen. Ich werde hier die wichtigsten angeben.

1. Unter den von Berzelius nach dem Jahre 1828 angewandten Atomgewichten der 13 einfachen Körper, von denen Dulong und Petit die spezifischen Wärmen angegeben hatten, um jenes Gesetz nachzuweisen, entsprachen nur 8: nämlich nur der Schwefel, das Blei, das Zink, das Nickel, das Eisen, das Gold und das Zinn diesem Gesetz; das Platin gab ein merklich höheres Produkt; gar nicht genügten diesem Gesetz: das Kobalt und das Tellur, deren Atomgewichte von Berzelius aus den stärksten Grundsätzen des Isomorphismus und aus unzweifelhaften chemischen Analogien abgeleitet worden waren, das Silber, dem er das Doppelte des aus der spezifischen Wärme abgeleiteten Wertes allein deswegen zugewiesen hatte, um seinem Oxyd die Formel AgO wie allen anderen starken Basen zu geben, und schließlich das Wismut, dessen spezifische Wärme Berzelius zu einem der Formel des ersten Oxyds Bi_2O_3 entsprechenden Atomgewicht geführt hatte, das er aber nachher aufgab, um die Zusammensetzung eines neuen von Stromeyer beschriebenen und analysierten Oxyds in einfacher Weise auszudrücken.

Auch das Antimon, dessen spezifische Wärme Petit und Dulong in ihren ersten Untersuchungen bestimmt hatten, entfernte sich ziemlich vom Gesetz; nach den Mitteilungen von Berzelius traf dies auch auf das Arsen zu, dessen spezifische Wärme von den zwei französischen Physikern bestimmt, aber nicht veröffentlicht worden war.

2. Außerdem standen die für das Silber-, Kalium- und Natriumoxyd angenommenen Formeln AgO, KO, NaO in Gegensatz nicht nur zu der spezifischen Wärme des Silbers, sondern auch zu dem Isomorphismus.

Denn Mitscherlich, der in seinen zahlreichen Arbeiten fast das ganze weite Gebiet durchmessen hatte, das seine Entdeckung der Chemie eröffnete, war keinem Fall von Isomorphismus zwischen den Verbindungen oder Derivaten der Oxyde des Silbers, des Kaliums und Natriums mit denen der entsprechenden Kalzium-, Zink-, Kupferoxyde usw. begegnet, obgleich sie nach dem System von Berzelius

aus derselben Atomanzahl bestehen sollten. Schon in seiner ersten Arbeit hatte Mitscherlich diesen Unterschied zwischen jenen Oxyden[1]) bemerkt.

Er bestätigte und verallgemeinerte vielmehr den Isomorphismus zwischen den Silberverbindungen und den entsprechenden Natriumverbindungen, den Heeren bei den Hyposulfaten entdeckt hatte, indem er so den Weg zur Erklärung wies, warum die einen und die anderen mit einigen Verbindungen des Kaliums und des Ammoniums selten isomorph sind, sowohl infolge ihrer Neigung, mit verschiedener Anzahl von Wasseratomen zu kristallisieren, als auch infolge von Dimorphismus. Aber unter den von Mitscherlich gesammelten Tatsachen befand sich keine Angabe, die den Unterschied zwischen der Konstitution der Oxyde des Silbers und der Alkalimetalle sowie des Kalks und des Baryts aufklärte; die Tatsachen, worauf sich das Gesetz von Petit und Dulong aufbaute, waren so wenig zahlreich und die Ausnahmen des Kobalts und des Tellurs so einleuchtend, daß dieses Gesetz, trotzdem es von Berzelius günstig aufgenommen worden war, bei diesem dennoch nicht so überwog, um den aus seiner Anwendung abgeleiteten Angaben eine größere Wirkung zuschreiben zu können als denjenigen, die aus der Analogie im chemischen Verhalten zwischen den Alkalien, dem Silberoxyd und den anderen starken Basen flossen; deshalb fuhr er fort, sowohl den einen als den anderen dieselbe Anzahl Metall- und Sauerstoffatome zuzuschreiben.

3. Die dem Wismutoxyd zugeschriebene Formel BiO, die der von Aug. Stromeyer mitgeteilten Zusammensetzung eines neuen Oxydes zukam, widersprach nicht nur dem Gesetz der spezifischen Wärmen, sondern auch chemischen Analogien, da sie das Wismutoxyd dem Bleioxyd und den anderen starken Basen näherte, mit denen es gar keine Aehnlichkeit hatte, und dagegen vom Antimonoxyd entfernte, mit dem es eine gewisse Analogie zeigte, noch bevor dieselbe durch Tatsachen des Isomorphismus bestätigt war; später, nachdem der Isomorphismus des Antimonsulfids mit dem Wismutsulfid von Philipps nachgewiesen worden war, brachte die Formel BiO in das Berzeliussche System einen schrillen Mißton.

4. Daß die Radikale der wasserfreien Oxysäuren des Chlors und folglich auch des Broms und des Jods zwei Atome (d. h. ein Doppelatom) bildeten, war durch den Isomorphismus der Permanganate mit den Perchloraten bewiesen; es war außerdem nachgewiesen, daß die

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1820) Bd. XIV, S. 186.

Arsen- und Phosphorsäuren ähnliche Formeln haben sollten, aber daß die Radikale dieser wasserfreien Säuren und derjenigen des Stickstoffs als zwei Atome anzusehen wären, war noch durch keinen Umstand, weder aus dem Isomorphismus noch aus den spezifischen Wärmen nachgewiesen; die spezifische Wärme des Arsens wurde von Petit und Dulong nicht veröffentlicht und entsprach nach Berzelius nicht dem Gesetz; einen gewissermaßen indirekten Beweis hätte die spezifische Wärme des Antimons durch die Analogien liefern können, die sich schon damals zwischen den Verbindungen dieses Metalls mit denjenigen des Arsens erkennen ließen; doch schien die aus der spezifischen Wärme des Antimons erhaltene Zahl Petit und Dulong so wenig im Einklang mit ihrem Gesetz, daß sie dieselbe nicht in die Tafel aufnahmen, die dieses Gesetz bewies.

Der Nachteil dieses Mangels an Beweisen aus diesen beiden neuen Prinzipien, dem Isomorphismus und den spezifischen Wärmen, für die Unterstützung der dem Phosphor und dem Arsen zugeschriebenen Atomgewichte trat deutlicher hervor, nachdem Dumas und Mitscherlich, bei der Bestimmung der Dichten des Arsens und des Phosphors im gasförmigen Zustand, dieselben gegen jede Erwartung doppelt so hoch fanden, als den Atomgewichten von Berzelius entsprach. Mit Recht sagte damals Dumas: Wenn die Hypothese von einer gleichen Atomanzahl in gleichen Gasvolumen der einfachen Körper richtig ist, dann müssen die Atomgewichte des Arsens und des Phosphors doppelt so hoch sein, als wie der schwedische Chemiker annahm; es müssen nämlich die Radikale der Säuren dieser zwei Elemente einfache Atome sein und darum sind ihre Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff PO_3, PO_5 und PH_6, und im Gegensatz dazu die entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs auch weiterhin N_2O_3, N_2O_5, N_2H_6 zu schreiben.

Berzelius wollte die Verbindungen des Phosphors und des Arsens von denen des Stickstoffs nicht trennen und fuhr fort, wie ich oben sagte (S. 76), ihre in den Säuren enthaltenen Mengen als Doppelatome zu betrachten, indem er von einem ziemlich willkürlichen Gesetz ausging, daß nämlich jede wasserfreie Säure mit 5 Sauerstoffatomen, etwa wie die Unterschwefelsäure S_2O_5, 2 Atome Radikal enthalte, und indem er die Hypothese von der Proportionalität der Gasdichten mit den Atomgewichten nur auf jene Elemente beschränkte, die unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen gasförmig sind, was eigentlich wenig logisch ist.

Die Studien von Regnault über die spezifischen Wärmen vermochten durch einige Modifikationen an den Berzeliusschen Atom-

gewichten einige der angeführten Anomalien hinfällig zu machen, und indem sie die verschiedenen Teile des Systems dieser Atomgewichte besser miteinander verbanden, führten sie zu dem wichtigen Resultat, daß die aus den spezifischen Wärmen der einfachen und der zusammengesetzten Körper, in bezug auf die Atomgewichte der ersten und auf die relative Atomanzahl der zweiten gezogenen Schlußfolgerungen mit denjenigen übereinstimmen, die diesbezüglich aus dem Isomorphismus hergeleitet sind, ausgenommen beim Bor, beim Silizium und beim Kohlenstoff.

Diese Uebereinstimmung wurde durch den Fortschritt der Wissenschaft immer mehr bestätigt.

Indem man Berzelius' Anwendungssystem der Atomtheorie auf die Chemie auf diesem Wege weiter entwickelte, gelangte man zu jenen Atomgewichten der Elemente, die heute von den meisten Chemikern angenommen sind, und man wurde zu jenen Formeln von Verbindungen geführt, aus welchen man nur die vom Vorurteil des additiv-elektrochemischen Systems herrührenden Teile beseitigen mußte, um die Formeln zu erhalten, die nun von den Anhängern des sog. unitarischen Systems gebraucht sind.

Auch der Isomorphismus und die spezifischen Wärmen haben Argumente zugunsten dieser Veränderungen und folglich gegen den additiven Dualismus geliefert, wie ich in der Folge meiner Auseinandersetzung ins rechte Licht zu setzen hoffe.

Durch mehrere Jahre hindurch kam nichts Besonderes zu dem hinzu, was Petit und Dulong über die spezifischen Wärmen veröffentlicht hatten; erst im Jahre 1831 machte Neumann mit seinen „Untersuchungen über die spezifischen Wärmen der Mineralien" einen Schritt weiter, indem er die Aufmerksamkeit auf die spezifischen Wärmen der Verbindungen lenkte, worauf die französischen Chemiker erst hingedeutet hatten. An dem rhomboedrischen Kalkstein, dem Aragonit, dem Pyrit und dem Markasit zeigte er, daß die dimorphen Körper in den zwei Zuständen dieselbe Wärmekapazität haben; aus dem Studium der spezifischen Wärmen von 8 Karbonaten, 4 Sulfaten, 4 Sulfiden (MeS), 5 Oxyden (MeO) und 3 Sesquioxyden (M_2O_3) ergab sich ihm das wichtige, nach ihm benannte Gesetz, daß *„in den Körpern von analoger chemischer Zusammensetzung die spezifischen Wärmen in indirektem Verhältnis der stöchiometrischen Mengen stehen* (d. h. der Gewichte der zusammengesetzten Atome), *oder was dasselbe ist, daß die stöchiometrischen Mengen* (die zusammengesetzten Atome) *der Körper von analoger chemischer Zusammensetzung dieselbe spezifische Kapazität für die Wärme haben."*

Andere Versuche machten Avogadro und R. Hermann, um Beziehungen zwischen den spezifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper und denen ihrer Bestandteile zu finden. Aber sowohl ihre experimentellen Ergebnisse wie ihre theoretischen Betrachtungen zogen die Aufmerksamkeit wenig auf sich und hatten keinen bemerkenswerten Einfluß auf den Gang der Wissenschaft.

Regnault setzte die Arbeiten von Petit und Dulong und von Neumann direkt fort; im Jahre 1840 begann er jene Reihe von wichtigen Abhandlungen zu veröffentlichen, die die Theorie der spezifischen Wärmen in jeder Hinsicht wirklich fortbildeten und einen merklichen Einfluß auf die Entwicklung der Atomtheorie in der Chemie ausübten.

Die erste Abhandlung von Regnault[1]) enthielt die Tafel der spezifischen Wärmen vieler einfacher Körper im festen Zustande, in drei Abteilungen A, B, C.

Die Abteilung A umfaßte die einfachen Körper, die im Zustande völliger Reinheit studiert worden waren und deren spezifische Wärmen man als genau betrachten sollte. Die Abteilung B enthielt die spezifischen Wärmen der Kohlenstoffmetalle, des Kohlenstoffs und des Phosphors, die der Verfasser nicht als endgültig ansah. Die Abteilung C zeigte die spezifischen Wärmen der einfachen, mit vielen fremden Stoffen verunreinigten Körper. Schließlich kam die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers hinzu und der Verfasser versprach die des Broms bald hinzuzufügen.

Ich stelle hier diese Tafeln zusammen:

Einfache feste Körper.

Namen der einfachen Körper	Spezifische Wärme. Mittelwert aus vielen Versuchen	Atomgewichte von Berzelius O = 100	Atomgewichte von Regnault O = 100	Produkte der Atomgewichte mit den entsprechenden spezifischen Wärmen
		Abteilung A.		
Eisen	0,11379	339,21	339,21	38,597
Zink	0,09555	403,23	403,23	38,526
Kupfer	0,09515	395,70	395,70	37,849
Kadmium	0,05669	696,77	696,77	39,502

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1840) Bd. LXXIII, S. 5. Der Akademie der Wissenschaften am 13. April 1840 vorgetragen.

Namen der einfachen Körper	Spezifische Wärme. Mittelwert aus vielen Versuchen	Atomgewichte von Berzelius O = 100	Atomgewichte von Regnault O = 100	Produkte der Atomgewichte mit den entsprechenden spezifischen Wärmen
Silber	0,05701	1351,61	675,80	38,527
Arsen	0,08140	470,04	470,04	38,261
Blei	0,03140	1294,50	1294,50	40,647
Wismut	0,03084	886,92	1330,37	45,034
Antimon	0,05077	806,45	806,45	40,944
Zinn	0,05623	735,29	735,29	41,345
Nickel	0,10863	369,68	369,68	40,160
Kobalt	0,10696	368,99	368,99	39,468
Platin	0,03243	1233,50	1233,50	39,993
Palladium	0,05927	665,90	665,90	39,468
Gold	0,03244	1243,01	1243,01	40,328
Schwefel	0,20259	201,17	201,17	40,754
Selen	0,0837	494,58	494,58	41,403
Tellur	0,05155	801,76	801,76	41,549
Jod	0,05412	789,75	789,75	42,703
Abteilung B.				
Uran	0,06190	2711,36	677,84	41,960
Wolfram	0,3636	1183,00	1183,00	43,002
Molybdän	0,07218	598,52	598,52	43,163
Nickelkohlenstoff	0,11192	369,68	369,68	41,376
KohlenstoffreicheresNickel	0,11631	369,68	369,68	42,999
Stahl Hausmann	0,11848	369,68	339,21	40,172
Weißes Gußeisen	0,12993	369,68	339,21	44,038
Kohle	0,24111	76,44	152,88	36,873
Phosphor von 10° bis 30°	0,1887	76,44	196,14	37,024
Phosphor von 0°	0,25250	76,44	196,14	37,024
Phosphor bis 100°	0,25034	76,44	196,14	37,024
Abteilung C.				
Iridium	0,3683	1233,50	1233,50	45,428
Stark kohlenstoffhaltiges Mangan	0,14411	345,89	345,89	49,848
Einfache flüssige Substanz.				
Quecksilber	0,03332	1265,82	1265,82	42,149

Durch die Abteilung A der Tafel wurde das Gesetz von Petit und Dulong, d. h. die fast völlige Gleichheit der die Produkte der

spezifischen Wärmen mit den entsprechenden Atomgewichten darstellenden Zahlen bestätigt.

„*Man sieht,* sagte Regnault selbst[1]), *daß diese Zahlen von 38 bis 42 schwanken, d. h. um viel größere Differenzen, als aus Beobachtungsfehlern herrühren kann. Das Gesetz der Atome gilt also nicht in absoluter Weise; aber wenn man bedenkt, daß die Atomgewichte der in der Tafel angeführten Substanzen von 200 bis 1400 schwanken, während die Produkte der Atomgewichte mit den spezifischen Wärmen sich zwischen 38 und 42 begrenzt halten, so wird man überzeugt sein, daß das Gesetz von Petit und Dulong wenn auch nicht als absolut, so doch wenigstens als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann. Dieses Gesetz würde wahrscheinlich die Ergebnisse der Versuche streng zum Ausdrucke bringen, wenn man die spezifische Wärme eines jeden Körpers auf einem gewissen Punkte seines thermometrischen Maßstabs bestimmen und sie von allen äußeren Einflüssen unabhängig machen könnte.*“ Und er zählt weiter diese Ursachen auf, wie z. B. die Schmelzwärme, die latente Ausdehnungswärme, wie man sagen könnte, und den mechanischen Zustand des festen Körpers. Auch aus der Abteilung B kann man Argumente zugunsten des Gesetzes der spezifischen Wärmen der Atome ziehen, wenn man sich auf die Metalle beschränkt; denn die spezifischen Wärmen der kohlenstoffhaltigen Metalle sind größer als die der reinen Metalle, aber es ist leicht zu erkennen, von welcher annähernden Menge sie korrigiert werden sollen, wenn man die Zahlen des Eisens, des Nickels und des kohlenstoffhaltigen Kobalts mit den Zahlen derselben reinen Metalle vergleicht.

Was in den Ergebnissen dieser ersten Mitteilung wichtiger erscheint, ist die Beseitigung der beim Kobalt und beim Tellur bis dahin angenommenen Anomalie, die gewiß experimentellen Fehlern von Petit und Dulong zuzuschreiben war; ist ferner die aus den spezifischen Wärmen noch beweiskräftiger als von Avogadro[2]) hergeleitete Bestätigung der von Berzelius gewählten Atomgewichte des Jods und

[1]) loc. cit. S. 66.

[2]) Avogadro hatte sich etwa 1833 vorgenommen, die Anwendung des Gesetzes von Petit und Dulong auszudehnen, indem er die spezifischen Wärmen einiger einfacher, von diesen beiden Physikern nicht untersuchter Körper feststellte und indem er die Atomgewichte auf Grund dieser Versuchsergebnisse zu bestimmen suchte. Diese Ergebnisse waren im allgemeinen ungenau. Für das Jod erhielt er die Wärmekapazität 0,089, die von der von Regnault später gefundenen Zahl 0,05412 merklich abweicht. Die Zahl 0,089, mit dem von Berzelius dem Jod zugeschriebenen Atomgewicht 789,75 multipliziert, gibt das Produkt 70 anstatt 42.

des Arsens und bis zu einem gewissen Grade auch des Phosphors, und folglich die Bestätigung der den Oxysäuren des Arsens und des Phosphors zugeschriebenen Formeln As_2O_3, As_2O_5, P_2O_3, P_2O_5, die bis dahin auf keinen Beweis gestützt waren; ist endlich die Erhärtung der Formeln J_2O_5, Cl_2O_5, Cl_2O_7 usw. der Oxysäuren der halogenhaltigen Körper mit 2 Radikalatomen, Formeln, die schon durch den Isomorphismus der Perchlorate und der Permanganate bestätigt worden waren.

Die Bestätigung des Atomgewichts des Antimons und die Rückkehr zu dem von Petit und Dulong angegebenen Atomgewichtswerte des Wismuts verketteten die Verbindungen dieser zwei Metalle untereinander und mit denen des Arsens besser und erbrachten einerseits den endgültigen Beweis für die Existenz der Doppelatome und anderseits für die Uebereinstimmung der aus den spezifischen Wärmen, dem Isomorphismus und den chemischen Analogien gezogenen Schlußfolgerungen.

Ich gebe hier die Worte Regnaults bezüglich des Atomgewichts des Wismuts wieder:

„Berzelius hat lange mit den anderen Chemikern die Zahl 1330 als das Atomgewicht des Wismuts angenommen, was dem Protoxyd dieses Metalls die Formel Bi_2O_3 zuwies und es neben das Antimonperoxyd stellte; aber nach der von Stromeyer gemachten Entdeckung des Wismutperoxyds hielt er es für notwendig, das bisher angenommene Atomgewicht zu ändern und an dessen Stelle die Zahl 887 zu setzen, weil die von jenem Chemiker ausgeführte Analyse des Wismutperoxyds keine einfachen Verhältnisse mit dem früheren Atomgewicht bildete, während man durch das neue die Reihe BiO und $BiO^3|_2$ erhält. Das Wismutsuboxyd würde danach dem Bleioxyd entsprechen; doch widerspricht diese Annahme allen Analogien. Das Wismutsulfid ist mit dem Bleisulfid keineswegs isomorph; es bildet nach Phillipps dagegen eine dem Antimonsulfid ähnliche kristallinische Form. Die Versuche von Jaquelin über einige Wismutverbindungen lassen die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Stromeyerschen Oxyds mit der antimonigen Säure und den Isomorphismus des Wismutchlorids mit dem Antimontrichlorid als wahrscheinlich annehmen. Nach dem bisher Gesagten kann meiner Meinung nach über die Notwendigkeit, zum alten Atomgewicht des Wismuts zurückzukehren, kein Zweifel herrschen.“

Die andere wichtige Schlußfolgerung, die Regnault aus den spezifischen Wärmen zog, betraf das Atomgewicht des Silbers und die Formel seines Oxyds: indem er die von Petit und Dulong bestimmte

spezifische Wärme des Silbers und das von ihnen diesem Metall zugeschriebene Atomgewicht bestätigte, zeigte nun Regnault, daß dieses Atomgewicht durch die chemischen Analogien und den Isomorphismus bekräftigt wurde. Ich führe hier seine eigenen Worte an:

„Das Atomgewicht des Silbers beträgt nur die Hälfte des von Berzelius angenommenen Wertes. . . .

Das von Berzelius für das Silber aufgestellte Atomgewicht 1351 erfordert, daß das Silberoxyd die Formel RO habe und daß es dem Bleiprotoxyd und dem schwarzen Kupferoxyd entspreche. Nun wissen die Mineralogen nach den schönen Beobachtungen der Herren Gustav und Heinrich Rose ganz genau, daß das Silbersulfid mit dem Kupferoxydulsulfid (dem niedrigeren Sulfid) Cu_2S *als isomorph zu betrachten ist, und daß es das letztere unter allen Verhältnissen in den Fahlerzen und in den Bourniten substituieren kann. Das Silberoxydul würde also dem Kupferoxydul und dem Quecksilberoxydul entsprechen, und das für das Silber allgemein angewandte Atomgewicht wird durch zwei dividiert werden müssen."*

In der zweiten, der französischen Akademie der Wissenschaften am 11. Januar 1841 vorgetragenen Abhandlung „Ueber die spezifische Wärme der zusammengesetzten festen und flüssigen Körper" [1]) wird dieser Umstand vollkommen bestätigt und auf das Kalium und das Natrium ausgedehnt. In dieser wichtigen Abhandlung gelang es ihm, durch eine reiche Anzahl von sorgfältigen Versuchen, die in der folgenden Tafel zusammengestellt sind, das Gesetz von Neumann zu bestätigen, daß nämlich *„in den zusammengesetzten Körpern von derselben atomistischen Zusammensetzung* (gleiche Atomanzahl) *und von ähnlicher chemischer Zusammensetzung die spezifischen Wärmen im umgekehrten Verhältnis der Atomgewichte stehen, d. h. die Atome haben eine gleiche Wärmekapazität".*

Dieses Gesetz begreift als Einzelfall das Gesetz von Petit und Dulong über die einfachen Körper in sich, und wird vom experimentellen Teil innerhalb derselben Grenzen wie bei den letzteren bestätigt [2]).

Er entdeckte außerdem, daß in den Legierungen *die spezifische Wärme, in einem genügenden Abstande von ihrem Schmelzpunkt, sich genau als der mittlere Wert der spezifischen Wärmen der verbundenen Metalle ergibt,* daß nämlich die zusammengesetzten Atome der Legierungen eine Wärmekapazität haben, die der Summe der Wärmekapazitäten der zusammengesetzten Atome gleich ist, und daß einige

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1841), 3. Reihe, Bd. I, S. 120.

[2]) loc. cit. S. 183.

Verbindungen, wie die Chloride und die Jodide, sich einem ähnlichen Verhältnis näherten.

In der folgenden Tafel sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Regnaultschen Abhandlung angegeben, während die Legierungen und viele für unseren Zweck nebensächliche Verbindungen beiseite gelassen sind.

Tafel der spezifischen Wärmen von Verbindungen.

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
	Oxyde RO		
Gepulvertes Bleioxyd . . .	0,05118	1394,5	71,34
Dasselbe geschmolzen . . .	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16234	469,6	76,21
Dasselbe kalziniert	0,15885	469,6	74,60
		Mittel	72,03
Magnesia	0,24394	258,4	63,03
Zinkoxyd	0,12480	503,2	62,77
	Oxyde R_2O_3		
Eisenoxydhydrat	0,16695	978,4	163,35
Kolkothar, wenig kalziniert .	0,17569	978,4	171,90
Dasselbe mehr kalziniert . .	0,17167	978,4	168,00
Dasselbe noch mehr kalziniert	0,16814	978,4	164,44
Arsenige Säure	0,12786	1240,1	158,56
Wismutoxyd	0,06053	2960,7	179,22
Antimonoxyd	0,09009	1912,9	172,34
Chromoxyd	0,17960	1003,6	180,01
		Mittel	169,73
Aluminiumoxyd (Korund) . .	0,19762	642,4	126,87
Saphir	0,21732	642,4	139,61
	Oxyde RO_2		
Zinnsäure	0,09326	935,3	87,23
Künstliche Titansäure . . .	0,17164	503,7	86,45
Dasselbe (Rutil)	0,17032	503,7	85,79
		Mittel	86,49

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
Antimonige Säure	0,09535	1006,5	95,92
	Oxyde RO_3		
Wolframsäure	0,07983	1483,2	118,38
Molybdänsäure	0,13240	898,5	118,96
	Sulfide RS		
Eisensulfid	0,13570	540,4	73,33
Nickelsulfid	0,12813	570,8	73,15
Kobaltsulfid	0,12512	570,0	71,34
Zinksulfid	0,12303	604,4	74,35
Bleisulfid	0,05086	1495,6	76,00
Quecksilbersulfid	0,05117	1467,0	75.06
Zinnsulfür	0,08365	936,5	78,34
			Mittel 74,51
	Sulfide R_2S_3		
Antimonsulfid	0,08403	2216,4	186,21
Wismutsulfid	0,06002	3264,2	195,90
			Mittel 191,06
	Sulfide R_2S		
Kupfersulfür	0.12118	992,0	120,21
Silbersulfid	0,07460	1553,0	115,86
	Chloride R_2Cl_2		
Natriumchlorid	0,21401	733,5	156,97
Kaliumchlorid	0,17295	932,5	161,19
Quecksilberchlorür	0,05205	2974,2	154,80
Kupferchlorür	0,13827	1234,0	156,83
Silberchlorid	0,09109	1794,2	163,42
			Mittel 158,64
	Bromide R_2Br_2		
Kaliumbromid	0,11322	1468,2	166.21
Silberbromid	0,07391	2330,0	173,31
			Mittel 169,76
Natriumbromid	0,13842	1269,2	175,65

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
	Jodide R_2J_2		
Kaliumjodid	0,08191	2068,2	169,38
Natriumjodid	0,08684	1869,2	162,30
Quecksilberjodür	0,03949	4109,3	162,34
Silberjodid	0,06159	2929,9	180,45
Kupferjodür	0,06869	2369,7	162,81
			Mittel 167,45
	Chloride RCl_2		
Baryumchlorid	0,08957	1299,5	116,44
Strontiumchlorid	0,11990	989,9	118,70
Kalziumchlorid	0,16420	698,6	114,72
Magnesiumchlorid	0,19460	601,0	118,54
Bleichlorid	0,06641	1737,1	115,35
Quecksilberchlorid	0,06889	1708,4	117,78
Zinnchlorür	0,10161	1177,9	119,59
			Mittel 117,03
	Bromide RBr_2		
Bleibromid	0,05326	2272,8	121,00
	Jodide RJ_2		
Bleijodid	0,04267	2872,8	122,54
Quecksilberjodid	0,04197	2844,1	119,36
			Mittel 120,95
	Nitrate $N_2O_5 + R_2O$		
Kaliumnitrat	0,23875	1266,9	302,49
Natriumnitrat	0,27821	1067,9	297,13
Silbernitrat	0,14352	2128,6	305,55
			Mittel 301,72
	Nitrate $N_2O_5 + RO$		
Baryumnitrat	0,15228	1633,9	248,83
	Chlorate $Cl_2O_5 + R_2O$		
Kaliumchlorat	0,20956	1532,4	321,04
	Pyrophosphate $P_2O_5 + 2R_2O$		
Kaliumpyrophosphat	0,19102	2072,1	395,79
Natriumpyrophosphat	0,22833	1674,1	382,22
			Mittel 389,01

Namen der Substanzen	Spezifische Wärme: Mittelwerte aus vielen Versuchen	Zusammengesetzte Atomgewichte, d. h. Molekulargewichte O = 100	Produkte der spezifischen Wärmen mit den Molekulargewichten, d. h. mit den spezifischen Molekular-(Atom-)Wärmen
	Pyrophosphate $R_2O_5 + 2RO$		
Bleipyrophosphat	0,08208	3681,3	302,14
	Sulfate $SO_3 + R_2O$		
Kaliumsulfat	0,19010	1091,1	207,40
Natriumsulfat	0,23115	892,1	206,21
			Mittel 206,80
	Sulfate $SO_3 + RO$		
Baryumsulfat	0,11285	1458,1	164,54
Strontiumsulfat	0,14279	1148,5	164,01
Bleisulfat	0,08723	1895,7	165,39
Kalziumsulfat	0,19656	857,2	168,49
Magnesiumsulfat	0,22159	759,5	168,30
			Mittel 166,15
	Karbonate $CO_2 + R_2O$		
Kaliumkarbonat	0,21623	865,0	187,04
Natriumkarbonat	0,27275	666,0	181,65
			Mittel 184,35
	Karbonate $CO_2 + RO$		
Kalziumkarbonat	0,20858	631,0	131,61
Aragonit	0,20850	631,0	131,56
Weißer kristallinischer Marmor	0,21585	631,0	136,20
Derselbe grau	0,20989	631,0	132,45
Weiße Kreide	0,21485	631,0	135,57
Baryumkarbonat	0,11038	1231,9	135,99
Strontiumkarbonat	0,14483	922,3	133,58
Eisenoxydulkarbonat . . .	0,19345	714,2	138,16
			Mittel 134,40

Bei der Diskussion seiner Versuchsergebnisse bemerkt Regnault mehrmals, daß der Unterschied zwischen den Atomwärmen der ähnlichen Verbindungen im allgemeinen von derselben Ordnung ist wie bei den einfachen Körpern, daß aber die Magnesium- und Zinkoxyde sowie die Tonerde als Korund und Saphir eine Ausnahme bilden. Die zwei Magnesium- und Zinkoxyde bestätigen die durch den Isomorphismus ihrer Verbindungen angezeigte Analogie auch durch die

Gleichheit der Atomwärme 63, unterscheiden sich aber von allen anderen Oxyden von gleicher Formel, deren Atomwärme 72 ist. Die Atomwärme der Tonerde ist viel kleiner als die der anderen Sesquioxyde.

Er versucht diese Anomalien durch die Verminderung der Wärmekapazität bei dichterem Aggregatzustande zu erklären und glaubt, daß die Anomalien verschwinden würden, wenn die Oxyde in gleichen Aggregatzuständen verglichen werden; er glaubt außerdem, daß *zwei ähnliche Formeln dem Gesetz um so besser entsprechen werden, je vollständiger ihr Isomorphismus sein wird.*

Verschiedene in dieser Abhandlung enthaltene Angaben schienen darauf hinzudeuten, daß die Silberverbindungen ähnliche Formeln wie die Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulderivate haben. So sind das Kupferoxydulsulfid Cu_2S und das Silberoxydulsulfid Ag_2S nicht nur isomorph, sondern haben auch sehr wenig differierende Atomwärmen; das Chlorid des Silbers stellt sich außerdem an die Seite des Kupfer- und des Quecksilberoxydulchlorids, und in diese Gruppe fallen auch die Kalium- und Natriumchloride; allen diesen Chloriden gab er deshalb ähnliche Formeln, nämlich Cu_2Cl_2, Hg_2Cl_2, Ag_2Cl_2, K_2Cl_2, Na_2Cl_2. Im allgemeinen bilden die Kalium-, Natrium- und Silbersalze entweder gesonderte Gruppen oder schließen sich den entsprechenden Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen an. Regnaults eigene Worte über diesen wichtigen Gegenstand mögen hier folgen:

„Die Reihe A stellt uns die Chloride der Formel R_2Cl_2 vor. Man wird vielleicht staunen, in dieser Reihe die Kalium- und Natriumchloride zu finden, die man gewöhnlich als Chloride RCl_2 betrachtet, aber man wird in der Reihe der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride und in derjenigen der Salze bemerken, daß die Produkte des Kaliums und des Natriums immer nach dem Verhältnis ihrer spezifischen Wärmen mit den Produkten des Silberoxyds, des Quecksilberoxyduls und des Kupferoxyduls klassifiziert werden.

Diese zwei letzteren Oxyde bestehen nach Ansicht aller Chemiker aus 2 Metallatomen und 1 Sauerstoffatom. Was das Silber anbelangt, so führt die spezifische Wärme des isolierten Metalls dazu, das von Berzelius angenommene Atomgewicht durch zwei zu dividieren. Die Atomwärme des Silbersulfids fand man = 115,8, welcher Wert von dem Mittelwerte der Sulfide RS sehr stark abweicht; eine ganz ähnliche Bemerkung kann man über die anderen Silberverbindungen machen. Dies sind neue Beweise für die Bekräftigung der Notwendigkeit, das Atomgewicht des Silbers durch zwei zu dividieren. Zu der-

selben Folgerung führt der so vollkommene Isomorphismus des Silbersulfids mit dem Kupferoxydulsulfid (Kupfersulfür) Cu_2S, da sich dieselben unter allen Verhältnissen in vielen Mineralien substituieren. Es bleibt nach all dem also kein Zweifel, daß das Silberoxyd mit dem Quecksilber- und Kupferoxydul gruppiert werden muß, und daß man somit anzunehmen hat, es sei aus zwei Radikalatomen und einem Sauerstoffatom gebildet.

Die in dieser Abhandlung über die spezifischen Wärmen der Alkaliverbindungen enthaltenen Versuche lassen uns das Kali und das Natron gleich als Oxyde mit zwei Metallatomen und einem Sauerstoffatom betrachten, und führen also dazu, die für die Alkalimetalle allgemein angenommenen Atomgewichte durch zwei zu dividieren.

Gewiß werden die Chemiker diese aus den spezifischen Wärmen gezogene Folgerung schwerlich anerkennen und werden andere Beweise abwarten, bevor sie eine so wichtige Aenderung der chemischen Formeln einführen. Doch würde es nicht schwer fallen, eine große Anzahl solcher Tatsachen zugunsten der angeführten Meinung ohne weiteres anzugeben. Denn: man weiß, daß die Oxyde RO, wie Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Mangansuboxyd, Zinkoxyd usw. sich unter allen Verhältnissen wechselseitig vertreten können; doch gibt es bisher kein sicheres Beispiel für die Vertretung eines solchen Oxyds durch ein Alkalioxyd. Man kennt Doppelsalze in bestimmten Verhältnissen, die von den Salzen der Oxyde RO mit den Alkalisalzen gebildet sind, doch werden diese Oxyde RO nicht durch die Alkalien in veränderlichen Verhältnissen vertreten, welche Vertretung das eigentliche Merkmal des chemischen Isomorphismus ist.

Wir kennen viele Alaune, in welchen die Tonerde durch ein anderes Oxyd der Formel R_2O_3, wie das Eisensuperoxyd, das Chromoxyd, das Mangansesquioxyd vertreten wird. Wir kennen andere, in denen das Kalium durch das Natrium, das Lithium und das Ammonium vertreten ist; doch kennen wir keine einzige, in der das Alkalisulfat durch das Sulfat eines Oxyds RO, z. B. durch Magnesiumsulfat, Zink-, Mangansulfat oder Eisenoxydulsulfat substituiert wäre.

Das Silbersulfat und -seleniat sind nach Mitscherlich mit dem wasserfreien Natriumsulfat und -seleniat vollständig isomorph.

Ich hoffte die von diesem Gesichtspunkte aus interessanten spezifischen Wärmen des isolierten Kaliums und Natriums mit dieser Arbeit zu verbinden, doch bin ich bisher von Schwierigkeiten in der Ausführung aufgehalten worden, die von der Beschaffenheit dieser Metalle abhängen, doch hoffte ich diese Hemmnisse zu überwinden.“

Dieses Versprechen wurde treulich gehalten, und seine Voraussagung erfuhr eine auffallende Bestätigung.

In derselben Abhandlung berichtet Regnault über die neuen Versuche betreffs der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Zuständen (Knochenkohle, Holzkohle, Anthrazit, Graphit, Diamant); ich führe hier mit seinen eigenen Worten seine Schlußfolgerung an:

„Der Kohlenstoff bietet uns also das Beispiel einer Substanz, deren Wärmekapazität innerhalb sehr weiter Grenzen veränderlich ist; diese Kapazität erweist sich als um so geringer, je dichter der Aggregatzustand ist“ [1]).

Zu einem ähnlichen Schluß waren De la Rive und Marcet gekommen, als sie die spezifischen Wärmen des Diamants, der Holzkohle und einiger anderen einfachen Körper bestimmt hatten. Betreffs der Anwendung des Gesetzes von Petit und Dulong auf den Kohlenstoff hielt Regnault in dieser zweiten Abhandlung an der in der ersten Arbeit ausgesprochenen Meinung fest, daß man nämlich das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppeln sollte; er sagte nämlich folgendes:

„Der Kohlenstoff macht eine vollständige Ausnahme von den einfachen Körpern; er entspricht dem allgemeinen Gesetz über die Verhältnisse zwischen den spezifischen Gewichten und den Atomgewichten nicht. Ich sehe zur Erklärung dieser Anomalie keinen anderen Weg als die Annahme, daß der Kohlenstoff, wie er in den Verbindungen vorhanden ist, eine andere spezifische Wärme hat wie im freien Kohlenstoff. Es ist dies ein Punkt, den ich mir vornehme gründlich zu studieren, wenn ich mich mit den gasförmigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen beschäftigen werde.“

Er führte später neue Versuche über die spezifische Wärme des festen Kohlenstoffs aus, es gelang ihm aber nicht, durch das Studium der Gase, wie er gehofft hatte, neues Licht auf diesen Gegenstand zu werfen.

Da die zwei Abhandlungen von Regnault, von denen ich bisher gesprochen habe, im Grunde genommen nur die Fortsetzung und die Erweiterung der Arbeiten von Petit und Dulong und von Neumann sind, welche Berzelius alle mit solchem Interesse aufgenommen hatte, so mußten sie die Aufmerksamkeit von Berzelius auf sich ziehen, der bis in seine letzten Lebensjahre keine wichtige Tatsache

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1841), 3. Reihe, Bd. I, S. 205.

in der Chemie außer acht ließ. Er hielt denn auch diese zwei Abhandlungen des französischen Physikers und Chemikers in hohem Ansehen, diskutierte seine Ergebnisse und Schlußfolgerungen, indem er sich auch der anderen, von De la Rive und Marcet über diesen Gegenstand veröffentlichten Tatsachen bediente.

Unter den von Regnault vorgeschlagenen Aenderungen an den Atomgewichten der einfachen Körper wies er die für das Uran zurück; es ist nun unnütz, die zwei entgegengesetzten Ansichten gegenüberzustellen, da Peligot später bewies, daß das angebliche metallische Uran das Oxyd des eigentlichen Metalls war; Berzelius lehnte auch die in der ersten Abhandlung für den Kohlenstoff vorgeschlagene Korrektion ab, indem er sich zuerst auf die Ergebnisse von De la Rive und Marcet über die großen Veränderungen der Wärmekapazität dieses Elements in den verschiedenen Zuständen und dann auf die Ergebnisse von Regnault selbst berief, um dem in den ersten Versuchen aus der spezifischen Wärme erhaltenen Werte jede Bedeutung abzusprechen; nicht einmal die Argumente, die zwecks Wiederannahme des Atomgewichts für das Wismut angeführt wurden — der Formel seines ersten Oxyds Bi_2O_3 entsprechend — hielt er für genügend, indem er die endgültige Lösung der Frage, von der sorgfältigen Prüfung der Zusammensetzung dessen verschiedener Oxyde abhängig machte; diese Prüfung beseitigte später jeden Zweifel und bestätigte die aus der spezifischen Wärme, der Analogie und dem Isomorphismus der Wismutverbindungen mit den Antimonverbindungen gezogene Schlußfolgerung.

Nicht einmal die in der ersten Abhandlung von Regnault angeführten Gründe, um das Atomgewicht des Silbers durch zwei zu dividieren und das basische Oxyd mit Ag_2O darzustellen, schienen ihm genügend. Er hielt dem[1]) das Vorhandensein eines anderen niederen Oxyds entgegen, dessen Formel Ag_4O hätte sein sollen, *„was“*, wie er sagte, *„eine ungewöhnliche Ausnahme von dem Verhältnis zwischen den Atomen sein würde.“*

Am wirksamsten gegen die Annahme Regnaults schien ihm aber der Grund, den er mit folgenden Worten aussprach: *„Das Silberoxyd ist außerdem eine starke Basis, in Wasser etwas löslich, und erteilt der geröteten Lackmustinktur die blaue Farbe wieder und würde also auch dann eine Ausnahme bilden, wenn sie aus 2 Atomen Radikal und 1 Sauerstoffatom bestehen würde.*

---

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, der Akademie von Stockholm am 31. März 1841 vorgetragen.

Als aber Regnault in der zweiten Abhandlung darlegte, daß das Kalium und das Natrium, stärkere Basen als das Silberoxyd, auch aus 2 Atomen Radikal und 1 Sauerstoffatom bestehen müssen, führte Berzelius das Gesetz über die Konstitution der starken Basen, das er dem Silberoxyd entgegengesetzt hatte, gegen diese Annahme nicht mehr an; er zeigte sich jedoch geneigt, die an den Atomgewichten der Alkalimetalle vorgeschlagene Abänderung anzunehmen. Dies sind seine Worte: *„Regnault hat aus seinen Versuchen über die spezifischen Wärmen der Alkalisalze gefolgert, daß das Kali und das Natron aus 1 Sauerstoffatom und 2 Radikalatomen bestehen. Diese Schlußfolgerung verdient Beachtung, sie findet eine Stütze in der Eigenschaft der Alkalimetalle, sich mit 5 Schwefelatomen zu verbinden, welche Atomanzahl des elektronegativen Elements im allgemeinen 2 Atome des elektropositiven Elementes voraussetzt. Das Kalzium dagegen kann sich nicht mit mehr als 4 Schwefelatomen verbinden. Außerdem ist das Kali mit dem Ammoniumoxyd isomorph und letzteres enthält 2 Atome Ammonium“* [1]).

Regnault, der den Widerstand gegen die Aenderung der Formeln immer mehr schwinden sah, und der sich dem Gebiet der spezifischen Wärmen mit gleicher Sorgfalt und gleichem Fleiß wie Mitscherlich dem Studium des Isomorphismus widmete und gewidmet hatte, Regnault trachtete den Gedanken zu beweisen und immer mehr zu entwickeln, welchen er mit fast denselben Worten in all seinen hierauf bezüglichen Abhandlungen wiederholte: daß nämlich *das Gesetz von Petit und Dulong nicht im strengen, ihm von diesen berühmten Physikern erteilten Sinn angenommen werden soll, sondern als annäherndes Gesetz, das bei vielen wissenschaftlichen Betrachtungen nutzbringend angewendet werden kann; es ist nicht zweifelhaft, daß es, wenn es auf die einfachen, im gleichen physikalischen Zustand untersuchten Körper angewandt wird, von großer Nützlichkeit in der Chemie sein kann, als Leitfaden in der Wahl der Atomgewichte der einfachen Körper, wenn die chemischen Betrachtungen die Wahl zwischen verschiedenen gleich wahrscheinlichen*[2]*) Gewichten offen lassen; die Schwankungen der Produkte der spezifischen Wärmen mit den Atomgewichten der Elemente zwischen 36 und 41 rühren daher, daß die Wärme-*

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, am 31. März 1842 vorgelesen.

[2]) Abhandlung über die spezifische Wärme einiger einfachen Körper und über die isomerischen Modifikationen des Selens. Ann. de Chimie et de Physique (1856), 3. Reihe, Bd. XLVI, S. 257.

kapazität der Körper, wie sie in unseren Versuchen bestimmt wird, nicht nur die spezifische Atomwärme, also die zur Erhöhung der Wärme des Atoms um einen Grad erforderliche Wärmemenge, sondern auch die Wärmemenge begreift, die bei Ausdehnung des Körpers und bei den Molekularveränderungen (die seine allmähliche Erweichung begleiten und die Veränderungen seiner Kristallgruppen herbeiführen) verschwindet; so daß diese Nebenwirkungen schließlich Wärmemengen in Anspruch nehmen, die gar nicht im umgekehrten Verhältnis zu den Atomgewichten stehen und die überdies für jedes einzelne derselben verschieden sind, je nach den Temperaturgrenzen, innerhalb welcher sie beobachtet werden.“

Zu diesem Zweck stellte er einerseits Versuche in der Richtung an, um diese Ursachen der Schwankungen in den Produkten der spezifischen Wärmen mit den Atomgewichten ausfindig zu machen, indem er die Wärmekapazität derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen und Aggregatzuständen bestimmte; anderseits bemühte er sich, diese Ursachen so weit als möglich zu beseitigen, und indem er die festen einfachen Körper unter den ähnlichsten Bedingungen miteinander verglich, zeigte er, daß sie sich dem Gesetz von Petit und Dulong immer mehr näherten. Da er z. B. bemerkt hatte, daß das flüssige Quecksilber dem Gesetz von Petit und Dulong entsprach, wies er darauf hin, daß zwischen der Wärmekapazität dieser Substanz im flüssigen und im festen Zustand nur ein kleiner Unterschied bestehe, und daß sie in diesem letzteren Zustand und bei Temperaturen, die vom Schmelzpunkt entfernt wären, dem Gesetz noch besser entspreche; außerdem zeigte er, daß die spezifische Wärme des festen Broms, weitab vom Schmelzpunkt, das diesem von Berzelius zugeschriebene Atomgewicht bestätigte, während das flüssige Brom sich anders verhielt [1]).

Die Versuche mit anderen einfachen festen Körpern, die er sich ziemlich rein verschaffen konnte, führten zu demselben Ergebnis; nur Kohlenstoff, Bor und Silizium machten eine deutliche Ausnahme von dem Gesetz. Bevor er sich mit diesem Resultat abfand, versuchte Regnault alles mögliche, um die Atomgewichte dieser Elemente so zu ändern, daß sie wenigstens in einem allotropischen Zustand dem Gesetz entsprächen.

So glaubte er 1849, daß der Kohlenstoff in der Modifikation, in welcher er am feinsten verteilt wäre (nämlich

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1849), 3. Reihe, Bd. XXVI, S. 268.

als Ruß), die seinem wirklichen Atomgewicht entsprechende spezifische Wärme haben sollte: *„Nun entspricht die Wärmekapazität in jener Kohle, die aus der durch Wärme bewirkten Zersetzung der organischen Stoffe stammt, dem Atomgewicht 150, nämlich dem Doppelten von 75, welche Zahl von den meisten Chemikern angenommen wird.“* Annales de Chim. et de Phys. III. Reihe, Bd. 26 (1849), S. 263.

Dies war eine Umkehr zu der Idee, die er schon in seiner ersten Abhandlung vom Jahre 1840 ausgesprochen hatte, durch welche die Formeln des Kohlenoxyds, der Oxalsäure und der Kohlensäure CO_2, CO_3, CO_4 wurden. Zur Unterstützung dieser Verdoppelung des Atomgewichts des Kohlenstoffs führte er folgenden Grund an, der ihm entscheidend schien.

„Wir kennen,“ sagte er, *„eine sehr beträchtliche Anzahl von Substanzen aus dem organischen Reich, deren Zusammensetzung mit Sicherheit bestimmt ist; ihre Formeln weisen alle diese merkwürdige Eigenheit auf, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome eine gerade Zahl ist. Nun ist dieser Umstand natürlich, wenn das von den Chemikern angenommene Atomgewicht die Hälfte des wirklichen ist. Nur zwei Verbindungen des Kohlenstoffs bilden eine Ausnahme, und es sind diejenigen, die dazu gedient haben, das alte Atomgewicht dieses Körpers festzustellen, nämlich das Kohlenoxyd und die Kohlensäure. Wir haben aber keinen Grund dafür, die Formel des Kohlenoxyds* CO anstatt C_2O_2 ($C = 75$) *zu schreiben. Was die Kohlensäure anbelangt, so schreiben die Chemiker ihre Formel* CO_2, *weil sie die öfters vorkommenden Karbonate, wie die Kalzium-, die Baryumkarbonate usw., als neutrale, und dagegen die eine doppelte Menge Kohlensäure enthaltenden Alkalikarbonate als Bikarbonate ansehen. Die Anomalie würde verschwinden, wenn man dagegen diese letzteren Salze als neutral betrachten würde, wie viele Chemiker bis heutzutage es machten. Die gewöhnlichen Karbonate würden basische Karbonate oder Unterkarbonate werden.“*

Der Umstand aber, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome in den organischen Substanzen immer eine gerade war, hing nicht von der Ungenauigkeit des Atomgewichts des Kohlenstoffs ab, sondern davon, daß infolge des dualistischen Vorurteils die Gewichte der zusammengesetzten Atome (Moleküle) und infolgedessen die Gesamtanzahl der darin enthaltenen Elementaratome verdoppelt worden waren, ebenso wie die Molekulargewichte der Salpetersäure (Wassernitrat) $N_2H_2O_6$, der Chlorsäure (Wasserchlorat) $Cl_2H_2O_6$ und andere Wasserstoff- und Metallsalze eine Verdoppelung erlitten hatten.

Wir werden sehen, daß dieser Irrtum bezüglich der Gewichte der Moleküle, von dem Mangel an Methoden und Leitfäden für die Kontrolle dieser Gewichte verursacht war; von derselben Ursache stammte jene Unsicherheit Regnaults darüber, ob die Molekulargewichte des Kohlenoxyds und der Kohlensäure durch die Formeln CO, CO_2 oder durch die doppelten C_2O_2, C_2O_4 (C = 75) ausgedrückt werden sollten.

Als die Methoden für die Molekulargewichte zur Einführung und Anwendung kamen, wurde nachgewiesen, daß, wenn man die Atomgewichte der Elemente von Berzelius (O = 100, H = 6,25, C = 75, d. h. O = 16, H = 1, C = 12) annahm, die den meisten organischen Substanzen zugewiesenen Formeln doppelt so groß waren als in Wirklichkeit, während die Formeln CO und CO_2 sich als genau erwiesen. Der Grund, worauf Regnault sich stützte, um das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu verdoppeln[1]), fiel damals vollständig weg; bevor aber die Formeln der organischen Substanzen korrigiert waren, nahm kein Chemiker jenen Vorschlag an, da keiner von ihnen es wagte, die Molekulargewichte und die den zwei einfacheren Kohlenstoffverbindungen zugeschriebenen Formeln CO, CO_2 zu ändern.

Man meinte also immer, wie heute unzweifelhaft ist, daß die Wärmekapazität des freien Kohlenstoffs in keinem allotropischen Zustand dem Gesetz von Petit und Dulong entspricht.

Bezüglich des Siliziums blieben die Chemiker lange im Zweifel darüber, ob es, gemäß der Formel SiO_3 für den Kiesel, den Wert 266, oder mit Rücksicht auf Kieselformel SiO_2, die Zahl 177,8, oder endlich bei Annahme von SiO, 88,9 als Atomgewicht haben sollte; nun gibt es aber kein solches Atomgewicht, das mit der spezifischen

---

[1]) Es war ein sonderbarer Irrtum von Gerhardt, die spezifische Wärme des Kohlenstoffs zugunsten der von ihm eingeführten Reform anzuführen. Wenn man bei den Atomgewichten von Berzelius verblieb, beschränkte sich diese Reform darauf, die Gewichte der Moleküle und folglich die Formeln der meisten organischen Substanzen durch 2 zu dividieren; das Atomgewicht des Kohlenstoffs (75 wenn O = 100; 12 wenn O = 16 und H = 1 war) war also nicht verändert.

Ausgehend von den Atomgewichten, den sog. Aequivalenten Gmelins, bei denen H = 1, O = 8, C = 6 ist, muß man das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppeln, da man auch dasjenige des Sauerstoffs verdoppeln mußte, doch wurde das Gesetz der spezifischen Wärmen nicht auf die Atomgewichte Gmelins, sondern auf die von Berzelius angewandt, und die Verdoppelung der Werte von C und O war eine Rückkehr zu den letzteren. Uebrigens war der Gebrauch der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs ein Mißton im System von Gerhardt, da er sich von dem Gehalt desselben in den Metallen keine Rechenschaft ablegte.

Wärme des Siliziums 0,176 multipliziert, ein zwischen 36 und 41 liegendes Produkt liefert, wie dies die anderen einfachen Körper tun. *„Damit das Silizium* [sagte damals Regnault[1])] *dem Gesetz der spezifischen Wärmen der einfachen Körper Genüge leiste hinsichtlich seines für die Wärmekapazität gefundenen Wertes, sollte man die Formel der Kieselsäure* Si_2O_5 *schreiben, ähnlich der Salpeter-, Phosphor- und Arsensäure. Das Atomgewicht des Siliziums würde dann 222,3 und das Produkt dieses Gewichts mit der spezifischen Wärme 39,12 werden, welcher Wert mit dem von den anderen einfachen Körpern gegebenen Produkten übereinstimmt.*

Wenn wir uns mit scheinbaren Analogien begnügen, fällt es nicht schwer, solche zwischen dem Silizium, dem Phosphor und dem Arsen zu finden. Da z. B. die Kieselsäure als polybasische Säure ebenso wie die Phosphor- und Arsensäure drei Salzarten bilden kann, würde es leicht fallen, das Vorhandensein dieser großen Anzahl von Silikaten zu erklären . . .

Die Kieselsäure bildet ebenso wie die Phosphorsäure mit dem Alkohol und dem Holzgeist drei Kieselsäureester, während die monobasischen Säuren nur einen einzigen zusammengesetzten Ester aufweisen.

Wöhler hat unlängst einen Siliziumwasserstoff bekannt gegeben, der an der Luft brennbar ist und mit dem Phosphorwasserstoff die größte Analogie hat. Das von demselben Chemiker entdeckte Siliziumsuboxyd würde der phosphorigen Säure entsprechen, das Siliziumchlorid dem Phosphorchlorid usw.“

Regnault selbst bemerkte aber, daß diese Analogien scheinbar und illusorisch waren und daß die Formel Si_2O_5 den chemischen Tatsachen widersprach; gleich darauf fügte er hinzu:

„Es ist aber schwer, die numerischen Ergebnisse, die die Analyse vielen Siliziumverbindungen zuschreibt, mit der Formel Si_2O_5 *der Kieselsäure in Uebereinstimmung zu bringen.*

Es ist außerdem möglich, daß das Silizium hinsichtlich seiner Wärmekapazität ähnliche Anomalien zeigt, wie ich sie beim Kohlenstoff in seinen verschiedenen Zuständen erkannt habe. Die spezifische Wärme des kristallisierten oder geschmolzenen Siliziums würde nicht dieselbe sein, wie sie dem in den Verbindungen vorkommenden Silizium eigen ist.“

Die Chemiker konnten die Formel Si_2O_5 gar nicht zulassen; dagegen führte, wie wir schon S. 55 gesagt haben, der Isomorphis-

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (1861), 3. Reihe, Bd. LXIII, S. 31.

mus der Siliziumverbindungen mit den Zinn- und Titanverbindungen dazu, für den Kiesel die Formel SiO_2 und folglich 177,8 (O = 100) als Atomgewicht des Siliziums vorzuziehen. Als man dann die Theorie von der gleichen Anzahl Moleküle in gleichen Gasvolumen, unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen, d. h. die Theorie der den Molekulargewichten proportionalen Gasdichten annahm und anwandte, blieb kein Zweifel mehr, daß die obige Zahl als das Atomgewicht des Siliziums zu gelten habe, da dies die im Molekül des Siliziumchlorids, -fluorids, -jodids und -bromids, $SiCl_4$, SiF_4, SiJ_4, $SiBr_4$, enthaltene Menge war; in keinem seiner allotropischen Zustände entsprach die Wärmekapazität des Siliziums dem Gesetz von Petit und Dulong, da es immer ein kleineres Produkt als 39 gab. Ebenso unmöglich war es, das Atomgewicht des Bors so zu modifizieren, daß es mit den chemischen Tatsachen und mit der von Regnault gefundenen Wärmekapazität = 0,250 übereinstimmte. Wenn man der Borsäure die Formel BO_3 gibt, also das Atomgewicht des Bors = 136,1 (O = 100) setzt, ist das Produkt der spezifischen Wärme mit dem Atomgewicht $136{,}1 \times 0{,}250 = 34{,}1$, eine Zahl, die von 39, dem Minimum der anderen einfachen Körper, weit entfernt ist.

Aber die Abweichung von dieser Konstanz der Produkte wurde am stärksten, als vermittels der Anwendung der Dampfdichten auf die Kontrolle der Molekulargewichte festgestellt wurde, daß die Formel des Borchlorids BCl_3 und folglich diejenige der wasserfreien Säure B_2O_3 war, als man nämlich dem Bor ein Atomgewicht zuschreiben mußte, das die Hälfte des von Regnault gewählten ausmachte.

Die fehlgeschlagenen Versuche Regnaults, das Bor, den Kohlenstoff und das Silizium in jene Regel von der Gleichheit der spezifischen Atomwärmen mit einzubeziehen, erfuhren nach ihrer Bekanntgabe eine wachsende Bestätigung, wodurch es immer mehr wahrscheinlich wurde, daß diese drei einfachen Körper offenbar eine Ausnahme von dem Gesetz von Petit und Dulong bildeten.

Diese Ausnahme schrieb mancher Chemiker in unbestimmter Weise der gesteigerten Wirkung derselben Ursache zu, die auch das Gesetz für die es befolgenden einfachen Körper nur annähernd gelten ließ; die meisten ließen sie außer acht, betrachteten sie als eine vereinzelte Tatsache und fuhren fort, sich in den anderen Fällen der spezifischen Wärmen und der Gesetze von Petit und Dulong und von Neumann zu bedienen, um zwischen verschiedenen, gleich wahrscheinlichen Atomgewichten und Formeln zu wählen.

So stand die Angelegenheit, als Kopp im Jahre 1865 versuchte,

die Ausnahmen in ein allgemeineres Gesetz der spezifischen Wärmen von einfachen und zusammengesetzten Körpern einzuordnen, in ein Gesetz, das die von den anderen Elementen aufgewiesene, fast vollkommene Gleichheit der Atomwärmen als Einzelfall in sich schloß. Es ist hier weder Ort noch Zeit, diese neuen Arbeiten zu prüfen. Erwähnen will ich bloß, daß sie keinerlei Einfluß auf die Anwendungsweise der spezifischen Wärmen seitens der Chemiker zur Folge hatten und ebensowenig bei daraus gezogenen Schlußfolgerungen von Bedeutung waren; ich nehme die rasche Uebersicht der folgenden Studien von Regnault, besonders in bezug auf die Alkalimetalle, wieder auf.

Sowie er sich Kalium und Natrium in reinem Zustand verschaffen und die experimentellen Schwierigkeiten überwinden konnte, bestimmte er seinem Versprechen gemäß deren spezifische Wärmen (1849 vom Kalium und 1856 vom Natrium — Annales de Chimie et de Physique, III. Abteilung, Bd. 26, 46); die erhaltenen Zahlen bestätigten vollauf die Folgerung, die er aus den spezifischen Wärmen ihrer Verbindungen gezogen hatte, daß nämlich ihre basischen Oxyde mit K_2O, Na_2O zu formulieren seien. Die Feststellung der spezifischen Wärme des Magnesiums bestätigte nun anderseits ebenso die Formel MgO für das Oxyd dieses Metalles, dieselbe Formel, wie sie aus der spezifischen Wärme dieser Verbindung abgeleitet worden war. Die bis auf unsere Zeit sich erstreckenden weiteren Studien über die Alkalimetalle und über deren Verbindungen, erleichtert durch die Entdeckung der neuen Metalle, bis heute von dem Interesse Regnaults begleitet, haben die wunderbare Uebereinstimmung der Folgerungen bestätigt, die er aus den Wärmekapazitäten der einfachen, aus denen der zusammengesetzten Körper und aus den sämtlichen Tatsachen des Isomorphismus für die Feststellung der Formeln der Bestandteile und für die Atomgewichte der Metalle gezogen hatte [1]). Die Anhänger von Berzelius, dessen

[1]) Ich werde hier einige von den zahlreichen Tatsachen anführen, die immer mehr die aus den spezifischen Wärmen des Kaliums, des Natriums, des Silbers und ihrer Verbindungen gezogenen Schlußfolgerungen Regnaults bestätigten, die ferner diese letzteren auf das Lithium und die Alkalimetalle (Thallium, Rubidium, Cäsium) Anwendung finden ließen und die endlich jeden Zweifel über die vollkommene Uebereinstimmung in diesem Teile der Chemie, nämlich der analogen Schlußfolgerungen aus allen Daten der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus, beseitigten.

Zur Bestätigung des Isomorphismus der Silbersalze mit denjenigen des Natriums, den Heeren bei den Hyposulfaten beobachtet und Mitscherlich bei den Sulfaten und Seleniaten nachgewiesen hatte, fand H. Rose, daß das

System der Atomgewichtsbestimmung nicht so sehr auf den relativen Gasvolumen als vielmehr auf dem Isomorphismus und den damit übereinstimmenden Kriterien beruhte, konnten diese Folgerungen nicht lange zurückweisen; sie nahmen darum als Hauptteil und zur Krönung ihres Atomgewichtssystems die von Regnault an den Atomgewichten des Silbers, des Kaliums, des Natriums und des Lithiums angebrachten Modifikationen an.

Den wasserfreien basischen Oxyden der Alkalimetalle und des Silbers schrieben sie also 2 Metallatome auf 1 Sauerstoffatom, R_2O, und den entsprechenden Chloriden 2 Metallatome auf 2 Chloratome, R_2Cl_2, zu; dagegen ließ man den Kalzium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium- und Zinkoxyden noch weiter ein einziges Metallatom auf 1 Sauerstoffatom, RO, und den entsprechenden Chloriden ein einziges Metallatom auf 2 Chloratome, RCl_2, zukommen. Zwei Atome der ersteren Metalle waren einem einzigen Atom der letzteren gleich, da sie sich mit der gleichen Menge Sauerstoff oder Chlor verbanden; anderseits waren 2 Chloratome, Cl_2, 2 Bromatome, Br_2, usw. einem einzigen Sauerstoffatom gleich.

Infolge des additionell-dualistischen Systems und aus denselben

---

Silbernitrat bei variierenden Proportionen des Natriumnitrats in der rhomboedrischen Form des letzteren kristallisierte.

Um die Lücken beim Nachweis vom Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen auszufüllen (deren Isomorphismus eine Zeitlang nur aus der Substitution dieser zwei Metalle in einigen Mineralien, wie Albit und Orthoklas, festgestellt war), so bewies Frankenheim, daß das Kaliumnitrat unter gewissen Bedingungen in der rhomboedrischen Form des Natriumnitrats kristallisieren kann (Pogg. Ann. 1837, Bd. XLIII, S. 4); ferner zeigte Rose (Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 320), daß das Silbernitrat, das in Mischung mit Natriumnitrat die rhomboedrische Form annimmt, mit dem Kaliumnitrat vermischt, in der prismatischen Form des letzteren auftritt. In kurzer Zeit wurde dann nachgewiesen, daß die drei Nitrate des Kaliums, Natriums und des Silbers ihrerseits mit dem Kalziumkarbonat isodimorph sind, bis zu dem Punkte, in dem die Kristalle des isländischen Spats oder eines anderen rhomboedrischen Karbonats, wie die des Aragonits oder eines anderen isomorphen Körpers, in den Lösungen des einen oder des anderen Nitrats überhandnehmen können.

Im Jahre 1856 (Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie, Bd. IL, S. 276) folgerte Regnault aus der spezifischen Wärme des Lithiumchlorids, daß dieses Metall an die Seite des Kaliums, des Natriums und des Silbers zu stellen wäre; 1857 bestätigte dies Troost (Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie, Bd. LI, S. 135), indem er den Isomorphismus des Lithiumchlorids (in regelmäßigen Oktaedern) und des Lithiumnitrats (in Rhomboedern) mit den entsprechenden Natriumsalzen aufdeckte; 1861 vervollständigte Regnault diese Beweiskette für das Atomgewicht des Lithiums und für die Formel Li_2O seines Oxyds, indem er seiner

Gründen, aus denen die Formeln von Berzelius immer eine gerade Anzahl von Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Stickstoff-, Phosphor- und Arsenatomen, nämlich Doppelatome, enthielten, wiesen auch nach Einführung der Modifikation von Regnault die Formeln der Alkalimetalle und des Silbers immer eine gerade Atomanzahl auf. Denn alle Salze mußten ein- und mehrmals das ganze Atom des Oxyds K_2O, Na_2O, Ag_2O usw. mit dem ganzen Atom der Säure verbunden enthalten; die Chloride, Bromide, Jodide mußten die Formeln K_2Cl_2, Na_2Cl_2, Ag_2Cl_2 usw. haben, da dem Gesetz zu entsprechen war, wonach die 2 Chlor-, Brom-, Jod- und Fluoratome, die zusammen einem einzigen Sauerstoffatom gleich waren, nicht voneinander getrennt werden durften. Die zwei Atome der Alkalimetalle galten als Doppelatome wie die des Wasserstoffs, der Halogene, des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens, und es empfahl sich, sowohl die einen wie die anderen durch ein quergestrichenes Symbol, anstatt der Symbole mit dem Koeffizienten 2, zu bezeichnen. Alle diese Doppelatome wurden aber von Gmelin und seinen Anhängern als einfache chemische Atome betrachtet, die durch einige physikalische Eigenschaften (Gasvolumen, spezifische Wärme

---

Voraussagung gemäß die spezifische Wärme des metallischen Lithiums gleich 0,9408 fand, welche, mit dem der Formel Li_2O entsprechenden Atomgewicht 43,75 multipliziert, das Produkt 41,260 gibt.

Unmittelbar nach der Entdeckung des Thalliums, im Jahre 1863, fand Regnault aus der spezifischen Wärme 0,003355 die Formel jenes Metalloxydes mit Tl_2O; nicht lange darauf zeigte es sich, daß das Thallium in den Alaunen und in den anderen Verbindungen mit dem Kalium und Natrium isomorph sei.

Beim Rubidium und beim Cäsium läßt der Isomorphismus des Rubidium- und des Cäsiumnitrats mit dem Kalium- und dem Natriumnitrat (im hexagonalen Kristallsystem) einerseits, der Alaune und der Doppelsulfate des Cäsiums und des Rubidiums mit den entsprechenden Kaliumsalzen und den Sulfaten der Magnesiumreihe anderseits, läßt es ferner der Isomorphismus des Rubidiumsulfats und -chromats mit dem Kaliumchromat und -sulfat, des Hyposulfits, des neutralen und des sauren Rubidiumoxalats mit denen des Kaliums, des Natriumrubidiumtartrats mit dem Kaliumnatriumtartrat usw. unzweifelhaft erscheinen, daß diese zwei neuen Metalle dem Kalium und dem Natrium ähnlich sind. Es wird dies sicherlich Bestätigung finden, wenn man ihre spezifischen Wärmen und diejenigen ihrer Verbindungen mit genügender Genauigkeit wird bestimmen können, ebenso wie beim Kalzium durch die Bestimmung der spezifischen Wärme bestätigt worden ist, daß die Formel seines Oxyds CaO wie beim Baryum, Magnesium, Zink usw. sein muß (Gazzetta Chimica Bd. I, S. 63).

Es ist zu hoffen, daß vermittels des neuen Bunsenschen Kalorimeters die vorhandenen Lücken in der Bestimmungsreihe der spezifischen Wärmen der einfachen Körper ausgefüllt werden können.

und Kristallform der Verbindungen) 2 Atomen von anderen Elementen gleichkamen. Was kann der Querstrich auf dem Symbol dieser Doppelatome anderes bezeichnen als diese physikalische Gleichwertigkeit? sagte Gmelin, doch wir können deshalb nicht sagen, daß es zwei Atome sind; denn wir müssen die Menge eines Elements Atom nennen, die in den zusammengesetzten Atomen immer ganz eintritt, und es liegt kein Grund vor, als Atomgewicht kleinere Mengen als diese anzunehmen.

Durch diesen einfachen Einwand gelang es Gmelin nach dem Jahre 1840 die meisten jungen Chemiker dazu zu bewegen, das System der Atomgewichte des schwedischen Chemikers zu verlassen, gerade dann, als dieses System infolge der Uebereinstimmung zwischen den aus den spezifischen Wärmen und aus dem Isomorphismus gezogenen Folgerungen sich vollständiger und vollkommener gestaltete, und als diese zwei neuen Gesichtspunkte an die Stelle der relativen Gasvolumina der Elemente traten, zu denen das Vertrauen nach den Versuchen von Dumas und Mitscherlich, über die Dichten einiger Dämpfe geschwunden war.

Das von Gmelin eingeführte System von Atomgewichten, das von anderen das der Aequivalente genannt wurde, war in seinen Hauptzügen dasselbe wie das von Dalton, von Thomson, von Wollaston, von Proust, d. h. es unterschied sich von dem von Berzelius und Regnault nur darin, daß es die Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Kalium-, Natrium-, Lithium- und Silbermengen als einfache Atome betrachtete, während sie bei jenen als zwei Atome galten. Wenn man das Sauerstoffatom als Einheit der Atomgewichte annahm, waren im System von Gmelin die Atomgewichte der oben genannten Elemente doppelt so groß wie die in der Tafel von Berzelius und Regnault aufgeführten Werte; aber die Atomgewichte (auch Molekulargewichte genannt) der Verbindungen waren, wie ich schon bemerkt habe, in den zwei Systemen voneinander nicht verschieden, weil der Unterschied nur darin bestand, daß dieselbe Menge im einen Falle als eine Verbindung von zwei Atomen, im anderen Falle als ein einfaches Elementaratom betrachtet wurde. Wenn man außerdem in beiden Tafeln das Gewicht eines Wasserstoffatoms zur Atomgewichtseinheit nahm, so waren, da im System von Gmelin das Atomgewicht des Wasserstoffs und somit die Atomgewichtseinheit doppelt so groß erschien wie bei Berzelius, alle Atomgewichte der Elemente durch

Zahlen dargestellt, die die Hälfte derjenigen von Berzelius ausmachten; ausgenommen die Atomgewichte des Chlors, Broms, Jods, Fluors, Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Silbers, Kaliums, Natriums, Lithiums, die durch dieselben Zahlen von Berzelius ausgedrückt wurden, die aber einen doppelten Wert hatten, weil die Einheit, auf die sie sich bezogen, doppelt so groß war. Ich will in folgender Tafel wenige Beispiele davon geben.

Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte im System von Berzelius und Regnault		Atomgewichte im System von Gmelin (Aequivalente)	
		O = 100	H = 1	O = 100	H = 1
Wasserstoff	H	6,25	1	12,50	1
Sauerstoff	O	100	16	100	8
Schwefel	S	200	32	200	16
Kohlenstoff	C	75	12	75	6
Silizium	Si [1])	175	28	175	14
Chlor	Cl	221,875	35,5	443,75	35,5
Stickstoff	N	87,5	14	175	14
Phosphor	P	193,75	31	387,5	31
Arsen	As	468,75	75	937,50	75
Kalzium	Ca	250	40	250	20
Baryum	Ba	856,25	137	856,25	68,5
Magnesium	Mg	150	24	150	12
Zink	Zn	407,50	65,2	408,50	32,6
Eisen	Fe	350	56	350	28
Kupfer	Cu	396,25	63,5	396,25	31,7
Quecksilber	Hg	1250	200	1250	100
Kalium	K	244,375	39,1	488,75	39,1
Natrium	Na	143,75	23	287,50	23
Silber	Ag	675	108	1350	108
Lithium	Li	43,75	7	87,50	7

Nach dem Gesagten ist es gewiß nicht nötig, lange Zeit auf die Erklärung zu verwenden, wie die Formeln von Berzelius und Regnault in diejenigen von Gmelin und umgekehrt übersetzt werden können.

Man dividiere die im ersten System angegebene Atomanzahl des Wasserstoffs, Chlors, Broms, Jods, Fluors, Stickstoffs, Phosphors, Arsens,

[1]) Wenn man für die Kieselsäure mit Gmelin die Formel SiO_2, und folglich für das Siliziumchlorid die Formel $SiCl_2$ im System von Gmelin, $SiCl_4$ im System von Berzelius anwendet.

Kaliums, Natriums, Lithiums, Silbers usw. durch 2, und man wird die dem zweiten System entsprechende Atomanzahl bekommen; umgekehrt multipliziere man mit 2 die Symbolkoeffizienten der angeführten Elemente in dem zweiten System, und man wird die des ersten erhalten. Wenn man dann im System von Berzelius die quergestrichenen Symbole $\not{H} = H_2$, $\not{Cl} = Cl_2$, $\not{Br} = Br_2$, $\not{J} = J_2$, $\not{N} = N_2$, $\not{P} = P_2$ usw. anwendet, so braucht man nur, um die Formeln dieses Systems in diejenigen von Gmelin, d. h. in die der sog. Aequivalente umzuwandeln, die Querstriche der Symbole wegzulassen, und hat sie dagegen nur wieder anzubringen, wenn man zu den ersten zurückkehren will.

Ich will hier beispielsweise einige Formeln der beiden Systeme vergleichend anführen und werde diejenigen des heutzutage in Anwendung stehenden sog. unitarischen Systems beifügen, um vorläufig empirisch zu zeigen, daß diese letzteren nichts anderes sind, als die Formeln von Berzelius und Regnault, sowie man die dualistische Anordnung der Elemente beseitigt, und sowie man durch 2 dividiert, wenn die Atomanzahlen jedes einzelnen Elements sämtlich gerade sind.

Ich nehme an, daß man von den Formeln der Aequivalente ausgehend dieselben zuerst in diejenigen von Berzelius und Regnault, dann in jene des unitarischen Systems verwandeln will.

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen	Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
		Wasser		
HO	$\not{H}O$	H_2O	H_2O	H_2O
		Schwefelwasserstoff		
HS	$\not{H}S$	H_2S	H_2S	H_2S
		Salzsäure		
HCl	$\not{H}\not{Cl}$	H_2Cl_2	H_2Cl_2	HCl
		Bromwasserstoffsäure		
HBr	$\not{H}\not{Br}$	H_2Br_2	H_2Br_2	HBr
		Jodwasserstoffsäure		
HJ	$\not{H}\not{J}$	H_2J_2	H_2J_2	HJ
		Ammoniak		
NH_3	$\not{N}\not{H}_3$	N_2H_6	N_2H_6	NH_3

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen	Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
		Phosphorwasserstoff		
PH_3	~~PH_3~~	P_2H_6	P_2H_6	PH_3
		Phosphortrichlorid		
PCl_3	~~PCl_3~~	P_2Cl_6	P_2Cl_6	PCl_3
		Phosphorpentachlorid		
PCl_5	~~PCl_5~~	P_2Cl_{10}	P_2Cl_{10}	PCl_5
		Kupferoxyd		
CuO	CuO	CuO	CuO	CuO
		Kupferoxydul		
Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
		Kupfersulfid		
CuS	CuS	CuS	CuS	CuS
		Kupfersulfür		
Cu_2S	Cu_2S	Cu_2S	Cu_2S	Cu_2S
		Kupferchlorid		
CuCl	Cu~~Cl~~	$CuCl_2$	$CuCl_2$	$CuCl_2$
		Kupferchlorür		
Cu_2Cl	Cu_2~~Cl~~	Cu_2Cl_2	Cu_2Cl_2	CuCl
		Quecksilberoxyd		
HgO	HgO	HgO	HgO	HgO
		Quecksilberoxydul		
Hg_2O	Hg_2O	Hg_2O	Hg_2O	Hg_2O
		Quecksilberchlorid		
HgCl	Hg~~Cl~~	$HgCl_2$	$HgCl_2$	$HgCl_2$
		Quecksilberchlorür		
Hg_2Cl	Hg_2~~Cl~~	Hg_2Cl_2	Hg_2Cl_2	HgCl
		Wasserfreies Kalziumoxyd		
CaO	CaO	CaO	CaO	CaO
		Kalziumsulfid		
CaS	CaS	CaS	CaS	CaS

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen	Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
		Kalziumchlorid		
CaCl	Ca$\bar{C}$l	$CaCl_2$	$CaCl_2$	$CaCl_2$
		Wasserfreies Kaliumoxyd		
KO	K_2O [1])	K_2O	K_2O	K_2O
		Wasserfreies Natriumoxyd		
NaO	Na_2O	Na_2O	Na_2O	Na_2O
		Kaliumsulfid		
KS	K_2S	K_2S	K_2S	K_2S
		Natriumsulfid		
NaS	Na_2S	Na_2S	Na_2S	Na_2S
		Kaliumchlorid		
KCl	$K_2\bar{C}l$	K_2Cl_2	K_2Cl_2	KCl
		Natriumchlorid		
NaCl	$Na_2\bar{C}l$	Na_2Cl_2	Na_2Cl_2	NaCl
		Silberoxyd		
AgO	Ag_2O	Ag_2O	Ag_2O	Ag_2O
		Silbersulfid		
AgS	Ag_2S	Ag_2S	Ag_2S	Ag_2S
		Silberchlorid		
AgCl	$Ag_2\bar{C}l$	Ag_2Cl_2	Ag_2Cl_2	AgCl
		Kalziumhydroxyd		
CaOHO	Ca$\bar{O}\bar{H}$O	$CaOH_2O$	CaH_2O_2	CaH_2O_2
		Kaliumhydroxyd		
KOHO	$K_2O\bar{H}$O	K_2OH_2O	$K_2H_2O_2$	KHO
		Natriumhydroxyd		
NaOHO	$Na_2O\bar{H}$O	Na_2OH_2O	$Na_2H_2O_2$	NaHO
		Unterchlorigsaures Anhydrid (wasserfreie Unterchlorigsäure)		
ClO	$\bar{C}\bar{l}$O	Cl_2O	Cl_2O	Cl_2O

[1]) Da die quergestrichenen Symbole K, Na, Ag fehlen und von Berzelius nicht angewandt wurden, werden wir in dieser Reihe K_2, Na_2, Ag_2 setzen, um die Doppelatome zu bezeichnen.

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen	Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
		Chlorigsaures Anhydrid (wasserfreie Chlorigsäure)		
ClO_3	$\bar{C}l\bar{O}_3$	Cl_2O_3	Cl_2O_3	Cl_2O_3
		Chlorsaures Anhydrid (wasserfreie Chlorsäure)		
ClO_5	$\bar{C}l\bar{O}_5$	Cl_2O_5	Cl_2O_5	Cl_2O_5
		Ueberchlorsaures Anhydrid (wasserfreie Ueberchlorsäure)		
ClO_7	$\bar{C}l\bar{O}_7$	Cl_2O_7	Cl_2O_7	Cl_2O_7
		Unterchlorige Säure (Wasserstoffhypochlorit)		
$ClOHO$	$\bar{C}l\bar{O}\bar{H}\bar{O}$	Cl_2OH_2O	$Cl_2H_2O_2$	$ClHO$
		Chlorige Säure (Wasserstoffchlorit)		
ClO_3HO	$\bar{C}l\bar{O}_3\bar{H}\bar{O}$	$Cl_2O_3H_2O$	$Cl_2H_2O_4$	$ClHO_2$
		Chlorsäure (Wasserstoffchlorat)		
ClO_5HO	$\bar{C}l\bar{O}_5\bar{H}\bar{O}$	$Cl_2O_5H_2O$	$Cl_2H_2O_6$	$ClHO_3$
		Ueberchlorsäure (Wasserstoffperchlorat)		
ClO_7HO	$\bar{C}l\bar{O}_7\bar{H}\bar{O}$	$Cl_2O_7H_2O$	$Cl_2H_2O_8$	$ClHO_4$
		Kaliumperchlorat		
ClO_7KO	$\bar{C}l\bar{O}_7K_2O$	$Cl_2O_7K_2O$	$Cl_2K_2O_8$	$ClKO_4$
		Manganoxydul		
MnO	MnO	MnO	MnO	MnO
		Mangansaures Anhydrid (wie man es annimmt)		
MnO_3	MnO_3	MnO_3	MnO_3	MnO_3
		Uebermangansaures Anhydrid		
Mn_2O_7	Mn_2O_7	Mn_2O_7	Mn_2O_7	Mn_2O_7
		Kaliummanganat		
MnO_3KO	MnO_3K_2O	MnO_3K_2O	MnK_2O_4	MnK_2O_4
		Kaliumpermanganat		
Mn_2O_7KO	$Mn_2O_7K_2O$	$Mn_2O_7K_2O$	$Mn_2K_2O_8$	$MnKO_4$
		Schwefelsäureanhydrid		
SO_3	SO_3	SO_3	SO_3	SO_3
		Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat)		
SO_3HO	$SO_3\bar{H}O$	SO_3H_2O	SH_2O_4	SH_2O_4

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen	Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
		Kaliumsulfat		
SO_3KO	SO_3K_2O	SO_3K_2O	SK_2O_4	SK_2O_4
		Baryumsulfat		
SO_3BaO	SO_3BaO	SO_3BaO	$SBaO_4$	$SBaO_4$
		Stickstoffoxydul		
NO	$\bar{N}O$	N_2O	N_2O	N_2O
		Stickstoffoxyd		
NO_2	$\bar{N}O_2$	N_2O_2	N_2O_2	NO
		Salpetrigsaures Anhydrid		
NO_3	$\bar{N}O_3$	N_2O_3	N_2O_3	N_2O_3
		Untersalpetersaures Anhydrid		
NO_4	$\bar{N}O_4$	N_2O_4	N_2O_4	NO_2 (?)
		Salpetersaures Anhydrid (wasserfreie Salpetersäure)		
NO_5	$\bar{N}O_5$	N_2O_5	N_2O_5	N_2O_5
		Salpetrige Säure (Wasserstoffnitrit)		
NO_3HO	$\bar{N}O_3\bar{H}O$	$N_2O_3H_2O$	$N_2H_2O_4$	NHO_2
		Salpetersäure (Wasserstoffnitrat)		
NO_5HO	$\bar{N}O_5\bar{H}O$	$N_2O_5H_2O$	$N_2H_2O_6$	NHO_3
		Kaliumnitrat		
NO_5KO	$\bar{N}O_5K_2O$	$N_2O_5K_2O$	$N_2K_2O_6$	NKO_3
		Silbernitrat		
NO_5AgO	$\bar{N}O_5Ag_2O$	$N_2O_5Ag_2O$	$N_2Ag_2O_6$	$NAgO_3$
		Kalziumnitrat		
NO_5CaO	$\bar{N}O_5CaO$	N_2O_5CaO	N_2CaO_6	N_2CaO_6
		Baryumnitrat		
NO_5BaO	$\bar{N}O_5BaO$	N_2O_5BaO	N_2BaO_6	N_2BaO_6
		Phosphorigsaures Anhydrid (wasserfreie Phosphorigsäure)		
PO_3	$\bar{P}O_3$	P_2O_3	P_2O_3	P_2O_3
		Phosphorsaures Anhydrid (wasserfreie Phosphorsäure)		
PO_5	$\bar{P}O_5$	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5

Formeln mit den Atomgewichten von Gmelin (Aequivalente)	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den quergestrichenen Symbolen einiger Elemente, die Doppelatome vorstellend	Formeln nach dem System von Berzelius und Regnault: mit den die einzelnen Atome vorstellenden Symbolen	Summe der Anzahl der nach Berzelius in den Molekülen enthaltenen Elementaratome (ohne die Hypothese ihrer dualistischen Anordnung zu betrachten)	Formeln nach dem sog. unitarischen System, oder die vorhergehenden Formeln durch 2 dividiert, wenn die Zahlen aller Elementaratome gerade sind
Phosphorige Säure (Wasserstoffphosphit)				
$PO_3\,3HO$	$\overline{P}O_3\,3\overline{H}O$	$P_2O_3\,3H_2O$	$P_2H_6O_6$	PH_3O_3
Phosphorsäure (Wasserstoffphosphat)				
$PO_5\,3HO$	$PO_5\,3\overline{H}O$	$P_2O_5\,3H_2O$	$P_2H_6O_8$	PH_3O_4
Metaphosphorsäure (Wasserstoffmetaphosphat)				
PO_5HO	$\overline{P}O_5\overline{H}O$	$P_2O_5H_2O$	$P_2H_2O_6$	PHO_3
Pyrophosphorsäure (Wasserstoffpyrophosphat)				
$PO_5\,2HO$	$\overline{P}O_5\,2\overline{H}O$	$P_2O_5\,2H_2O$	$P_2H_4O_7$	$P_2H_4O_7$
Trikaliumphosphat				
$PO_5\,3KO$	$\overline{P}O_5\,3K_2O$	$P_2O_5\,3K_2O$	$P_2K_6O_8$	PK_3O_4
Dikaliumphosphat				
$PO_5, 2KO, HO$	$\overline{P}O_5, 2K_2O, \overline{H}O$	$P_2O_5, 2K_2O, H_2O$	$P_2K_4H_2O_8$	PK_2HO_4
Saures Kaliumphosphat				
$PO_5, KO, 2HO$	$\overline{P}O_5, K_2O, 2\overline{H}O$	$P_2O_5, K_2O, 2H_2O$	$P_2K_2H_4O_8$	PKH_2O_4
Kalziumphosphat				
$PO_5\,3CaO$	$\overline{P}O_5\,3CaO$	$P_2O_5\,3CaO$	$P_2Ca_3O_8$	$P_2Ca_3O_8$
Saures Kalziumphosphat				
$PO_5, 2CaO, HO$	$\overline{P}O_5, 2CaO, \overline{H}O$	$P_2O_5, 3CaO, H_2O$	$P_2Ca_2H_2O_8$	$PCaHO_4$

Im System von Gmelin hatten die Atomgewichte nicht mehr die gleiche spezifische Wärme; die Atome des Jods, des Phosphors, des Arsens, des Silbers, des Natriums und des Kaliums erhielten eine doppelt so große Wärmekapazität wie die anderen Atome, da ihre Atomgewichte doppelt so groß geworden waren. Außerdem waren Verbindungen von unzweifelhaftem Isomorphismus durch eine verschiedene Atomanzahl ausgedrückt; so erschienen das Kaliumpermanganat und -perchlorat, die im System von Berzelius und Regnault die Formeln $Mn_2O_7K_2O$, bzw. $Cl_2O_7K_2O$ hatten, im System von Gmelin mit den Formeln Mn_2O_7KO, resp. ClO_7KO.

Ueberdies waren keine Gründe ersichtlich, weshalb die unterein-

ander isomorphen Silber- und Natriumsalze keinerlei Isomorphie mit den Salzen des Kalziums, Baryums, Magnesiums, Eisens, Bleis usw. aufwiesen, und weswegen das im System von Gmelin mit der Formel AgS bezeichnete Silbersulfid mit dem in beiden Systemen durch die Formel Cu_2S ausgedrückten Kupfersulfür isomorph wäre.

Aus diesen Gründen hielten sich einige ältere Chemiker, besonders Anorganiker und Mineralogen, an das von Regnault ergänzte System der Atomgewichte von Berzelius.

Heinrich Rose, der darunter an erster Stelle war, brachte alle für das letztere und gegen das Gmelinsche System sprechenden Gründe in einer um 1857 in Poggendorfs Annalen veröffentlichten Mitteilung (Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, Bd. 100, S. 270) vor.

Aber die Anhänger Gmelins hielten den Anhängern Berzelius' immer jenes einfache Argument entgegen, daß man keine kleineren Atome annehmen dürfte, als in den chemischen Angaben zum Ausdrucke kam; sie sagten: *„In euern Formeln habt ihr immer* H_2, Cl_2, Br_2, J_2, Fl_2, N_2, P_2, As_2, Ag_2, Na_2, K_2, *oder ganze Vielfache dieser Mengen, so daß ihr diese Atompaare durch einfache, quergestrichene Symbole ausdrücken wollt; was will dies anders bedeuten, als daß diese Mengen die eigentlichen chemischen Atome sind? Warum vermutet ihr, daß diese Mengen zwei vereinigte Atome seien? Weil sie im gasförmigen Zustand 2 Volumina vorstellen? Aber die Hypothese einer gleichen Anzahl von Elementaratomen ist im Hinblick auf die Gasdichten des Schwefels, des Arsens und des Phosphors unannehmbar geworden. Um das Gesetz der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus aufrecht zu erhalten? Diese Gesetze sind jedoch vorher nachzuweisen und zu diesem Zwecke muß man von den in der Chemie angegebenen Atomen, d. h. von jenen Mengen der Elemente, die in den zusammengesetzten Atomen (Molekülen) immer ganz eintreten, ausgehen; nun wißt ihr, daß die im zusammengesetzten Atom der Perchlorsäure vorhandene Chlormenge die kleinste in Verbindungen vorkommende Menge dieses Elements, also ein Atom vorstellt, während die Manganmenge der Permangansäure gewiß 2 Atome ausmacht, da es Verbindungen gibt, die die Hälfte davon enthalten; dies beweist, daß ein Chloratom mit 2 Manganatomen isomorph sein kann, und daß der Ausdruck des Gesetzes vom Isomorphismus modifiziert werden muß. Ebenso muß das Gesetz von Petit und Dulong anders ausgedrückt werden; ein chemisches Atom Phosphor oder Arsen oder Jod oder Silber usw., d. h. jene Menge, die in den Formeln der Verbindungen immer ganz vorkommt,*

hat eine doppelte Wärmekapazität, als das Atom vom Zink, Eisen, Kadmium usw. usw."

Tatsächlich wäre diese Denkweise einwandfrei gewesen, wenn es sich unzweifelhaft hätte nachweisen lassen, daß die im System von Berzelius durch H_2, Cl_2, Br_2, J_2, Fl_2, N_2, P_2, As_2, K_2, Na_2, Ag_2 ausgedrückten Mengen in den Molekülen immer ungespalten waren.

War dies aber im System von Berzelius wirklich nachgewiesen? Gewiß nicht ...

Aus dem, was ich S. 79, 80 gesagt habe, geht deutlich hervor, daß er selbst seine Ansicht über diesen Punkt nicht als wirkliches Gesetz formuliert hatte; wenn er die Formeln der Verbindungen immer durch eine gerade Anzahl Wasserstoff-, Halogen- und Stickstoffatome auszudrücken pflegte, so war dies eher eine nach und nach angenommene und eingeführte Gewohnheit, weil er den relativen Volumen der Gasverbindungen keinen Wert beimaß und, wie ich schon S. 69 gesagt habe, weil er keinen Weg suchte, um die Gewichte der zusammengesetzten Atome zu kontrollieren; es war dies zudem besonders eine sowohl direkte als indirekte Folge seines dualistisch-additionell-elektrochemischen Vorurteils.

Er zog für die Halogenwasserstoffsäuren die Formeln H_2Cl_2, H_2Br_2, H_2J_2 vor, nur um die mit einem Oxydatom MO, M_2O reagierenden Mengen anzuzeigen, ohne dabei zu erwägen, ob diese Mengen zwei Moleküle der Verbindung oder nur eines ausdrückten; und worauf hätte er sich bei der Lösung einer solchen Frage stützen können, wenn er die relativen Gasvolumina der Verbindungen gar nicht berücksichtigte? Wenn er dagegen die Regel angenommen hätte, daß wenigstens die Verbindungen derselben Reihe eine gleiche Molekelanzahl in gleichen Gasvolumen enthalten, dann hätte er in den Halogenwasserstoffverbindungen die Hälfte des Wasserstoffs von dem des Wassers und des Schwefelwasserstoffs annehmen müssen, und er wäre deshalb, indem er den letzteren die Formeln H_2O, H_2S zuschrieb, in der Zwangslage gewesen, den ersteren die Formeln HCl, HBr, HJ zu geben, womit die Doppelatome des Wasserstoffs und der Halogene auf einmal verschwunden wären.

Durch Anwendung derselben Regel wäre auch jenes Mißverständnis beseitigt worden, aus welchem die Annahme der von Berzelius durch die Formel $N_2H_6 = \not{N}\not{H}_3$ ausgedrückten Menge als einfaches Molekül des Ammoniaks floß; den Arsen- und Phosphorchloriden hätte man die Formeln $AsCl_3$, PCl_3, und nicht die zwecklosen Verdoppelungen As_2Cl_6, P_2Cl_6 zugeschrieben, die von den Anhängern von Berzelius vorgezogen wurden.

Warum schrieben jene die Formeln der Kupfer-, Kalium-, Natrium-, Silberchloride mit Cu_2Cl_2, K_2Cl_2, Na_2Cl_2, Ag_2Cl_2? Es lag hierzu keine andere Veranlassung vor, als das willkürliche Gesetz von den Doppelatomen der Halogene. Wenn man der Salzsäure die Formel HCl gegeben hätte, wären für jene Chloride unzweifelhaft die einfacheren Formeln CuCl, KCl, NaCl, AgCl vorgezogen worden.

Den Gesetzen der spezifischen Wärmen der einfachen und der zusammengesetzten Körper und denen des Isomorphismus wird von beiden Formeln in gleichem Maße Genüge getan.

Denn die aus diesen Gesetzen abgeleiteten Argumente geben nur die relativen Werte der Atomgewichte der Elemente und folglich das Verhältnis zwischen der Anzahl der Elementaratome wieder; sie sagen aus, daß jene Chloride auf jedes Metallatom ein Chloratom enthalten und weiter, daß ihre Moleküle alle eine gleiche Atomanzahl der Bestandteile enthalten müssen; sie lassen aber die Frage offen, ob in allen 2 Elementaratome vorhanden sind (NaCl, AgCl usw.) oder 4 (Na_2Cl_2, Ag_2Cl_2 usw.) oder auch mehr, kurzum, es bleibt fraglich, ob die Gewichte der Moleküle die Summe des Gewichts eines Metallatoms mit einem Chloratom oder Vielfache dieser Summen sind. Wenn nur alle diese Chloride ähnliche Formeln haben, so wird ihr Isomorphismus immer erklärt sein; wenn man nur das Verhältnis zwischen der Anzahl der Atome der Bestandteile und folglich den Wert des Atomgewichts jedes einzelnen Elements beibehält, so wird dem Gesetz von Petit und Dulong entsprochen; überdies wird dem Gesetz von Neumann Genüge getan, wenn man dasselbe wie beim Chlorid befolgt, wenn man nämlich für alle entweder die einfacheren Formeln oder die doppelten oder die dreifachen usw. wählt. Denn so werden die Verhältnisse zwischen den Gewichten der zusammengesetzten Atome (Moleküle) gegenseitig gewahrt, und folglich werden die Produkte dieser Gewichte mit den spezifischen Wärmen immer gleiche Resultate geben. Ebensowenig kann man aus dem Isomorphismus und den spezifischen Wärmen der Elemente und der Verbindungen entscheiden, ob z. B. das Kaliumperchlorat und -permanganat die Formeln $Cl_2O_7K_2O = Cl_2K_2O_8$, $Mn_2O_7K_2O = Mn_2K_2O_8$, oder die Hälften davon, nämlich $ClKO_4$, $MnKO_4$ haben; ob den Kalium-, Natrium-, Silbernitraten die Formeln $N_2O_5K_2O = N_2K_2O_6$, $N_2O_5Na_2O = N_2Na_2O_6$, $N_2O_5Ag_2O = N_2Ag_2O_6$, oder die Hälften NKO_3, $NNaO_3$, $NAgO_3$ zukommen; ob die Kalium-, Natrium-, Silberarseniate oder -phosphate durch die Formeln As_2O_5, $2K_2O$, $H_2O = As_2K_4H_2O_8$, P_2O_5, $2K_2O$, $H_2O = P_2K_4H_2O_8$, As_2O_5, $2K_2O$, $H_2O =$

$As_2K_4H_2O_8$, P_2O_5, $2Na_2O$, $H_2O = P_2Na_4H_2O_8$, As_2O_5, $3K_2O = As_2K_6O_8$, P_2O_5, $3K_2O = P_2K_6O_8$, As_2O_5, $3Na_2O = As_2Na_6O_8$, P_2O_5, $3Na_2O = P_2Na_6O_8$, As_2O_5, $3Ag_2O = As_2Ag_6O_8$, P_2O_5, $3Ag_2O = P_2Ag_6O_8$, oder durch die Hälften AsK_2HO_4, PK_2HO_4, $AsNa_2HO_4$, PNa_2HO_4, AsK_3O_4, PK_3O_4, $AsNa_3O_4$, PNa_3O_4, $AsAg_3O_4$, PAg_3O_4 darzustellen sind; einerlei, ob man die einfachen oder die doppelten Formeln anwendet, wenn man nur die Gewichte der Elementaratome unverändert beibehält, so wird der Bedingung entsprochen, daß die isomorphen Verbindungen eine gleiche Atomanzahl enthalten; die Molekulargewichte der analogen, aus einer gleichen Atomanzahl gebildeten Verbindungen, geben mit den entsprechenden spezifischen Wärmen multipliziert, immer fast gleiche Produkte, da die Molekulargewichte alle durch dieselbe Zahl dividiert oder damit multipliziert werden. Der Grund, weswegen in allen Oxydsalzen des Kaliums, Natriums, Silbers, Lithiums und auch in den Merkuro- und Kuprooxydsalzen und in denen des Wasserstoffs (d. h. in den gewöhnlichen Säuren) immer 2 Metall- oder Wasserstoffatome oder ganze Vielfache von 2 (4, 6, 8) vorkamen; der Grund, weshalb in allen Salzen der Säuren des Chlors, des Broms, des Jods, des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens 2 Atome solcher Elemente, oder ganze Vielfache von 2 auftraten; der Grund aus dem heraus man die Doppelatome in Vorschlag brachte, d. h. Atompaare dieser Elemente, die in den Verbindungen immer ungetrennt vorkamen und durch die quergestrichenen Symbole $\overline{H} = H_2$, $\overline{Cl} = Cl_2$, $\overline{Br} = Br_2$, $\overline{P} = P_2$, $\overline{N} = N_2$ usw. ausgedrückt wurden: alle diese Gründe rührten von nichts anderem her als von dem Vorurteil, daß ein Atom einer wasserfreien Säure in Verbindung mit einem oder mehreren Atomen Wassers oder eines anderen metallischen Oxyds ein einziges Salzatom, ein zusammengesetztes Atom zweiter Ordnung bildete, in welchem die zusammengesetzten Atome erster Ordnung, d. h. die von den entgegengesetzten elektrischen Zuständen angezogenen wasserfreien Säure- und Basisatome in ähnlicher Weise enthalten waren, wie die Elemente in den Verbindungen erster Ordnung; mit einem Worte, diese Gründe stammten von der Meinung, oder, wie man sagen will, von der Hypothese des additiv-elektrochemischen Dualismus her. Aber diese Meinung war nichts anderes als ein tief eingewurzeltes Vorurteil bei Berzelius, der tief erschüttert und erschrocken war, als er die Haltbarkeit dieser Meinung in Zweifel gesetzt sah. Weder er noch seine Anhänger versuchten jemals einen Beweis dieses Dogmas; denn da sie die chemischen Angaben immer durch die Brille dieses Vorurteils betrachtet und jene mit festem Glauben an dieses beschrieben und benannt hatten, erschien diese Vor-

aussetzung ihnen als eine ursprüngliche Tatsache, die sich so augenfällig und direkt äußerte wie die chemischen Reaktionen selbst.

Doch gab es nichts Willkürlicheres als z. B. zu sagen, daß, wenn ein Molekül (ich benutze vorläufig im gleichen Sinne das Wort Molekül oder zusammengesetztes Atom) von wasserfreier Salpetersäure N_2O_5 auf ein Wassermolekül H_2O einwirkt, ein einziges Molekül $N_2O_5H_2O = N_2H_2O_6$ Verbindung entsteht. Die Versuche zeigen, daß aus den zwei Substanzen eine einzige entsteht, nichts besagt aber, ob in jedem Molekül der Verbindung die Summe der in den zwei reagierenden Molekülen vorhandenen Atome oder statt dessen die Hälfte dieser Summe enthalten sei. Dasselbe gilt für den ähnlichen Fall aller anderen wasserfreien Säuren mit 2 Atomen Radikal (ich benutze das Wort Radikal im Sinne von Berzelius) und folglich allgemein, wenn die Summe der Anzahl der Elementaratome der wasserfreien Säure und der Basis durch 2 dividiert werden kann. Der Umstand, daß die umgekehrte Reaktion möglich ist, d. h. daß man die wasserfreie Säure und die Basis wieder erhalten kann, spricht weder für noch gegen die einfache oder die doppelte Formel.

Um zu entscheiden, ob die Anzahl der in den Molekülen (zusammengesetzten Atomen) enthaltenen Elementaratome der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, der unterchlorigen, chlorigen Säure, der Chlor-, Perchlor-, Phosphor- und Arsensäure (Wasserstoffsalze) denjenigen entsprechen, die durch die Formeln $N_2H_2O_4$, $N_2H_2O_6$, $Cl_2H_2O_2$, $Cl_2H_2O_4$, $Cl_2H_2O_6$, $Cl_2H_2O_8$, $P_2H_6O_6$, $P_2H_6O_8$, $As_2H_6O_8$ ausgedrückt werden, oder aber den Hälften, d. h. den durch die Formeln NHO_2, NHO_3, $ClHO$, $ClHO_2$, $ClHO_3$, $ClHO_4$, PH_3O_3, PH_3O_4, AsH_3O_4 ausgedrückten Zahlen, um dies zu entscheiden, dafür gibt es kein anderes Mittel als die Bestimmung der Gewichte dieser Moleküle, unter Bezug auf dieselbe Einheit wie die der Gewichte der Elementaratome. Wenn aus dieser Bestimmung hervorgegangen wäre, daß z. B. das Gewicht des Moleküls der Salpetersäure gleich der Summe der Gewichte der durch die Formel $N_2H_2O_6$ angezeigten Atome war, so hätte man nur in diesem Falle sagen können, daß das Molekül der Säure (des Wasserstoffsalzes) die Summe der Elementaratome der wasserfreien Säure und des Wassers betrage, und man hätte dann auch vermuten können, daß die Moleküle der wasserfreien Säure und des Wassers die unmittelbaren Bestandteile des gewöhnlich als Säure bezeichneten Wasserstoffsalzes seien, und das dualistisch-additionelle System hätte eine Grundlage und eine große Wahrscheinlichkeit gehabt. Aber im System

von Berzelius war kein Anhaltspunkt vorhanden, um die Gewichte der zusammengesetzten Atome (Moleküle) zu bestimmen oder zu kontrollieren.

In der Auffindung und Anwendung dieser Anhaltspunkte besteht die von der Chemie seit Gerhardt und Laurent eingeschlagene neue Richtung. Die ersten Schritte auf diesem Weg führten sofort zum Beweis, daß ein Molekül von vielen wasserfreien Säuren, das sich mit einem Wassermolekül verbindet, nicht ein einzelnes Molekül von Verbindung bildet (Wasserstoffsalz), sondern zwei, in deren jede ein einziges Wasserstoffatom des Wassers, die Hälfte der Summe der Sauerstoffatome der wasserfreien Säure und des Wassers und die Hälfte der anderen, im Molekül der wasserfreien Säure enthaltenen anderen Elemente übergeht. So wurde bald der additionelle Dualismus des schwedischen Chemikers von Grund aus erschüttert, und für die oben angeführten Säuren und andere ähnliche wurden die einfacheren Formeln NHO_2, NHO_3, $ClHO$, $ClHO_2$, $ClHO_3$, $ClHO_4$, PH_3O_3, PH_3O_4, AsH_3O_4 usw. vorgezogen, während die empirischen Formeln unverändert blieben, d. h. diejenigen, die nur die Anzahl der Elementaratome, der Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat) $H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$, der Sulfate im allgemeinen, der Sulfite, der Seleniate, der Selenite, Tellurate, Tellurite, Chromate, Manganate, Oxalate, Karbonate und anderer analoger Salze ausdrückten.

Die Wasserstoffsalze, die beide Atome der Elemente der Wassermoleküle enthielten, wurden bibasische Säuren genannt, und es wurde nachgewiesen, daß sie eine Reihe von chemischen Merkmalen aufwiesen, die verschieden waren von denen der monobasischen, d. h. der Säuren mit einem einzigen Wasserstoffatom, NHO_3, $ClHO$ usw. Außerdem wurde die Existenz der tribasischen Säuren PH_3O_4, AsH_3O_4 bestätigt; die ihnen vom Dualismus zugeschriebenen Formeln wurden korrigiert, die Existenz von vierbasischen Säuren war ferner vorausgesehen und endlich erfuhr die Auffassung der polybasischen Säuren im allgemeinen eine Aufklärung.

Mit dem Fortschreiten der Wissenschaft haben sich die direkten und indirekten Beweise zugunsten dieses hauptsächlich auf der Bestimmung der Gewichte der Moleküle beruhenden Systems immer mehr gehäuft, und trugen ihm die im Gegensatz zum Dualismus von Berzelius stehende Benennung unitarisch ein. In diesem System wurde außerdem bewiesen, daß, während jene die Gewichte der Wassermoleküle und des Schwefelwasserstoffs ausdrückenden Formeln H_2O, H_2S beibehalten werden mußten, diejenigen der Wasserstoffsäuren HCl,

HBr, HJ, HFl, die des Ammoniaks, des Phosphorwasserstoffs, des Arsenwasserstoffs NH_3, PH_3, AsH_3, die des Phosphortrichlorids und des Arsentrichlorids PCl_3, $AsCl_3$ zu lauten hatten, daß dagegen die von den Anhängern Berzelius' willkürlich angewandten Doppelformeln keine Geltung haben durften. Nachdem also das Vorurteil des additionellen Dualismus gefallen war, eigneten sich die von Berzelius und Regnault angenommenen und von Rose bekräftigten Atomgewichte der Elemente vortrefflich, um die Zusammensetzung und die Gewichte der Moleküle der Verbindungen auszudrücken; und die letzteren zugeschriebenen Formeln entsprachen nicht nur den neuen, zur Kontrolle der Molekulargewichte eingeführten Methoden, sondern standen auch mit dem Gesetz der spezifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper und mit dem des Isomorphismus in Einklang, ebensogut und sogar besser als die Formeln von Berzelius; es fiel jene Regel, daß die Atome des Wasserstoffs, der Halogene, des Stickstoffs, Phosphors und Arsens, des Natriums, Kaliums, Lithiums und Silbers in den Verbindungen nie einzeln, sondern immer paarweise, d. h. in geraden Zahlen eintraten; der Brauch hörte auf, diese Atompaare durch einfache quergestrichene Symbole auszudrücken, und ebenso fehlte der Beweggrund, aus dem heraus Gmelin die Atomgewichte dieser Elemente verdoppelt hatte.

Ich habe also recht gehabt, wenn ich auf S. 80/81 behauptet habe, daß die Atomgewichte der von Berzelius und Regnault gewählten Elemente, die in ihrer Gesamtheit den Gesetzen der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus entsprachen, mit dem additiven Dualismus, d. h. mit den aus dieser Hypothese abgeleiteten Gewichten der zusammengesetzten Atome (Moleküle) nicht übereinstimmen, und nur mit dem heute von den meisten angenommenen unitarischen System in Einklang zu bringen sein werden. Aber die Chemiker erkannten dies erst nach langem und verwickeltem Weg.

Anfangs wurden sie, wie ich schon gesagt habe, durch den Dualismus von Berzelius selbst dazu geführt, dessen elementare Atomgewichte zu verlassen und diejenigen von Gmelin vorzuziehen, d. h. zu denen von Wollaston und Proust zurückzukehren; es sagte ihnen zu, daß in diesem System die Atomgewichte der Halogene mit denen des Sauerstoffs und des Schwefels äquivalent und folglich die Formeln der Chloride, Bromide usw. denjenigen der entsprechenden Oxyde und Sulfide ähnlich wurden, und daß viele Reaktionen viel einfacher zum Ausdrucke gelangten, u. a. die Verwandlung der Sulfate und der Chlorate in Sulfide und Chloride und umgekehrt; die von

Wollaston gebrauchte Benennung als Aequivalente tauchte wieder auf, da man so im Ausdruck der Verbindungen von jeder Hypothese befreit zu sein glaubte; die Chemiker betrachteten die Angaben des Isomorphismus, der spezifischen Wärmen im festen Zustand, der relativen Volumen und Dichten von einfachen und zusammengesetzten Körpern im gasförmigen Zustand, als Nebenumstände in der Chemie, und führten sie nur als solche mit den anderen Merkmalen zusammen an; als empirische Gesetze betrachteten sie die Umstände, daß die Aequivalente (Atomgewichte von Proust und Gmelin) der einfachen Körper, mit den entsprechenden spezifischen Wärmen multipliziert, meistens entweder gleiche Produkte oder einfache Multipla davon gaben, und daß die den Aequivalenten proportionalen Gewichte sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper, im gasförmigen Zustand unter gleichen Bedingungen, entweder gleiche Volumina oder einfache Multipla (2, 3, 4) des vom Aequivalent des Sauerstoffs beanspruchten Volumens einnehmen. In die Fußstapfen Prousts tretend, stellten sie, wie ich schon S. 80.81 angezeigt habe, die Tafel der äquivalenten Volumen oder die Volumina der Atome zusammen, indem sie einfache und zusammengesetzte Körper in einer großen Anzahl von Fällen zusammen aufführten.

Ich will hier aus der anorganischen Chemie einige dieser Aequivalent- oder Atomvolumen als Beispiele bringen:

Namen der Elemente und der zusammengesetzten Körper	Symbole der Atome oder Aequivalente oder Molekularformel oder zusammengesetzte Aequivalente	Atom- und Molekulargewichte, d. h. einfache und zusammengesetzte Aequivalentgewichte		Gasdichte (Dichte des Wasserstoffs = 1 angenommen)	Aequivalentvolumina oder Atom- und Molekularvolumina
		O = 100	H = 1		
Sauerstoff	O	100	8	16	1
Wasserstoff	H	12,5	1	1	2
Chlor	Cl	443,75	35	35,5	2
Brom	Br	1000	80	80	2
Jod	J	1587,5	127	127	2
Stickstoff	N	175	14	14	2
Schwefel	S	200	16	32 [1])	1 [1])

[1]) Es ist die von Bineau und Deville festgestellte Dichte des Schwefeldampfes bei 1000° gemeint, da der von Dumas bei ungefähr 500° bestimmte Wert, der das Dreifache vom anderen ausmacht, als Atomvolumen den Bruch $^1/_3$ geben würde.

Namen der Elemente und der zusammengesetzten Körper	Symbole der Atome oder Aequivalente oder Molekularformel oder zusammengesetzte Aequivalente	Atom- und Molekulargewichte, d. h. einfache und zusammengesetzte Aequivalentgewichte		Gasdichte (Dichte des Wasserstoffs = 1 angenommen)	Aequivalentvolumina oder Atom- und Molekularvolumina
		O = 100	H = 1		
Phosphor	P	887,5	31	62	1
Arsen	As	937,5	75	150	1
Quecksilber	Hg	1250,5	100	100	2
Zink	Zn	408,50	32,6	32,6	2
Kadmium	Cd	700	56	36	2
Wasser	HO	112,5	9	9	2
Schwefelwasserstoff . . .	HS	212,5	17	17	2
Chlorwasserstoff	HCl	456,25	36,5	18,25	4
Bromwasserstoff	HBr	1012,5	81	40,5	4
Jodwasserstoff	HJ	1600,0	128	64	4
Ammoniak	NH_3	212,5	17	8,50	4
Phosphorwasserstoff . . .	PH_3	425,0	34	17	4
Phosphortrichlorid . . .	PCl_3	1718,25	137,5	68,75	4
Arsenwasserstoff	$AsCl_3$	2268,75	181,5	90,75	4
Unterchlorigsaures Anhydrid (wasserfreie unterchlorige Säure)	ClO	543,75	43,5	43,50	2
Schwefelsäureanhydrid (wasserfreie Schwefelsäure)	SO_3	500	40	40	2
Kohlensäureanhydrid (kohlensaures Gas)	CO_2	275	22	22	2
Quecksilberchlorür (Kalomel)	Hg_2Cl	2943,75	235,5	117,75[1])	4
Quecksilberchlorid (Sublimat)	HgCl	1694,25	135,5	135,5	2
Kohlenoxyd	CO	175	14	14	2
Phosphoroxychlorid . . .	PCl_3O_2	1918,75	153,5	76,75	4
Schwefelkohlenstoff . . .	CS_2	475	38	38	2
Eisenchlorid	Fe_2Cl_3	2031,25	162,5	162,5	2

Die Volumina der Atome oder der zusammengesetzten Aequivalente deduzierte man vermittels verschiedener Rechnungsarten: indem man sowohl die Gasvolumina und ihre relativen Gewichte mit dem Volumen oder mit dem Gewicht der Verbindung verglich und folglich ein Volumen im

[1]) Es liegt gar kein Beweis für die Annahme vor, daß der Kalomel im Dampfzustand in Quecksilber und Sublimat zersetzt sei, wie man aus gewissen Vorurteilen vorausgesetzt hatte.

gasförmigen Zustand dem Aequivalente jener Körper zuschrieb, die, wie der Kohlenstoff, in diesem Zustand nicht dargestellt worden waren; oder auch in der Weise, daß man die Gasdichten mit den entsprechenden Molekulargewichten direkt verglich. Es ist hier nicht der Ort, auseinanderzusetzen, wie die Wahl der einen oder der anderen Rechnungsart auf der einen Seite durch die auf der Basis der einfachen Verhältnisse zwischen den Volumen fußenden theoretischen Erwägungen bestimmt wurde und anderseits zur Modifizierung dieser Ideen beitrug.

Ich weiß nicht, ob hier die Bemerkung darüber überflüssig sein wird, daß die relativen Volumina, wie die Gewichte der zusammengesetzten Atome, im System von Gmelin und von Berzelius gleich waren, und daß nur die Volumina, wie die Gewichte, der Elementaratome verschieden waren.

Dumas, der die Dichten im gasförmigen Zustand mit dem Zweck zu studieren begonnen hatte, um die Theorie Avogadros und Ampères zu kontrollieren, d. h. die Theorie von der gleichen Anzahl Moleküle (physikalische Atome, zusammengesetzte Atome) in gleichen Volumen der gasförmigen Fluida unter gleichen Bedingungen; Dumas, der schon fruchtbare Keime für die künftige Entwicklung dieser Theorie gelegt hatte, indem er die daraus gezogene Folgerung der Teilbarkeit der Moleküle einiger Elemente mit der Atomtheorie durch den Vorschlag der Unterscheidung von physikalischen Atomen (Molekülen) und chemischen Atomen der Elementarkörper und durch die Anwendung dieser Unterscheidung auf den Wasserstoff, die Halogene, den Sauerstoff, den Stickstoff usw. in Einklang brachte: Dumas führte trotz der im Zustand der Wissenschaften liegenden unüberwindlichen Schwierigkeiten, in bekräftigender Weise, wenn auch nicht mit dauerndem Erfolge die Berücksichtigung der Dichten und der Volumen der Körper im gasförmigen Zustand wenigstens als Hilfsmittel durch, um die Gewichte der zusammengesetzten Atome (Moleküle oder Aequivalente) zu kontrollieren und um zwischen den verschiedenen Gewichten, wenn sie aus chemischen Betrachtungen heraus gleich wahrscheinlich erschienen, eine Wahl treffen zu können. Er bemerkte, daß nach dem damals herrschenden System die Gewichte der zusammengesetzten Atome gewöhnlich zwei oder vier Volumen im gasförmigen Zustand entsprachen, wenn man das Volumen des Sauerstoffatoms als Einheit nahm, er bemerkte ferner, daß Substanzenformeln, die 1, 3, 5 usw. Volumen entsprachen, zu einem großen Teile solcherweise modifiziert

werden konnten, daß sie zwei oder vier Volumen entsprachen; dadurch ließen sich die Umsetzungen besser und mit bedeutend einfacheren Gleichungen darstellen; das war der Grund, warum er in seinen ersten, S. 56 angeführten Abhandlungen, für das Siliziumfluorid und -chlorid die Formeln $SiFl_4$, $SiCl_4$ (mit den Atomen von Berzelius), $SiFl_2$, $SiCl_2$ mit den Atomen Gmelins, vorzog, wobei die letzteren Formeln den Verbindungen des Siliziums Molekulargewichte zuerteilten, die zwei Volumen, also der Hälfte des enthaltenen Chlorvolumens entsprachen.

Diese Regel ist besonders für die organische Chemie gültig und findet hauptsächlich hier ihre Anwendung, gegen die Meinung und sogar gegen den größten Widerwillen Berzelius', der eine Ahnung zu haben schien, daß die Berücksichtigung der Gasvolumen von Verbindungen den Keim der Zerstörung für das auf den additiven Dualismus gestützte Formelsystem in sich barg.

Von den Arbeiten Grahams über die Phosphorsäuren ausgehend, zeigte Liebig, daß auch viele organische Säuren als polybasische Säuren (di- oder tribasische) zu betrachten sind, und daß folglich die auf Grund der monobasischen Auffassung aufgestellten Formeln mit 2 oder 3 zu multiplizieren wären. Dies erweckte Zweifel über die den gewöhnlichsten Säuren zugeschriebenen Formeln, dies trübte jenes volle Vertrauen, das die Chemiker diesen Formeln geschenkt, und dies begann die Verwirrung erkennen zu lassen, die in der Wissenschaft zwischen den Benennungen Aequivalente, Atome, Moleküle herrschte.

Unverzüglich machte sich Gerhardt an die Erweiterung und bessere Aufklärung der Kenntnisse über die polybasischen Säuren, indem er sie durch neue Gesichtspunkte charakterisierte und solche Argumente auch auf viele andere Säuren anwandte, die fälschlich als monobasisch angesehen worden waren und dabei bibasischen Charakter hatten. Diese Säuren waren eben diejenigen, deren Aethyl-, Methylsalze (zusammengesetzte Ester) (da man die Gasdichten solcher freien Säuren, der Wasserstoffsalze nicht feststellen konnte) Formeln hatten, die zwei Volumen entsprachen; wenn man die Gewichte der Moleküle der Säuren und folglich auch die ihrer zusammengesetzten Ester verdoppelte, so entsprachen diese eben vier Gasvolumen, wie die meisten organischen Substanzen.

Spontan tauchte damals der Gedanke auf, die Gewichte der Moleküle (zusammengesetzten Atome) so zu modifizieren, daß unter Zugrundelegung des damals angenommenen Sauerstoffatoms als Einheit alle einem gleichen Volumen, nämlich vier, entsprachen.

Unverändert blieben die Molekulargewichte der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, des Ammoniaks, Schwefelwasserstoffs, Arsenwasserstoffs, Arsentrichlorürs, Phosphorchlorürs usw., die den damals gebrauchten Werten der Atomgewichte von Gmelin gemäß durch die Formeln HCl, HBr, JH, NH_3, PH_3, AsH_3, $AsCl_3$, PCl_3 bezeichnet wurden, weil sie vier Volumen entsprachen; dagegen mußte man die Molekulargewichte und infolgedessen die Formeln des Wassers, des Schwefelwasserstoffs, der wasserfreien schwefligen Säure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Unterchlorigsäure, des Kohlenoxyds, die zwei Volumen entsprachen, verdoppeln; sie wurden also (immer nach den Atomgewichten von Gmelin) H_2O_2, H_2S_2, S_2O_4, S_2O_6, C_2O_4, Cl_2O_2 geschrieben.

Zugunsten dieser einer gleichen Volumenzahl entsprechenden Molekulargewichte führte Gerhardt den Umstand an, daß diese Mengen in den chemischen, die Umsetzungen darstellenden Gleichungen zum Ausdrucke gelangten.

Er bemerkte sofort, daß in diesem so reformierten Formelsystem wohl oft ein einzelnes Atom oder eine ungerade Anzahl von Atomen Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Arsen, Phosphor, jedoch niemals ein einzelnes Atom oder eine ungerade Anzahl von Sauerstoff-, Schwefel-, Kohlenstoffatomen erschien, vielmehr betrugen die Mengen dieser in den Molekülen enthaltenen Elemente immer O_2, S_2, C_2 oder ganze Vielfache davon, nämlich O_4, O_6 usw., C_4, C_6 usw.

Indem er dann die schon von Gmelin gegebene Definition vom chemischen Atom anwandte und verbesserte, wonach ein Atom die kleinste Menge eines Elements ist, das in den Molekülen seiner Verbindungen immer ganz enthalten sei, und indem er hoffte, daß seine, der gleichen Volumenzahl entsprechenden Formeln wirklich die relativen Molekulargewichte und folglich die relativen Mengen der in solchen Molekülen enthaltenen Elemente ausdrückten, sagte er: „*Während die im System von Gmelin den Atomgewichten des Wasserstoffs, des Chlors, Broms, Jods, des Stickstoffs, Phosphors und Arsens zugeschriebenen Werte richtig erscheinen, sind die Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels, Kohlenstoffs die Hälfte der wirklichen, und deshalb muß man die ersten unverändert beibehalten und die zweiten verdoppeln, nämlich die durch* O_2, C_2, S_2 *ausgedrückten Mengen sind als untrennbar, als einfache Atome zu betrachten.*“ Man kehrte so durch diese zwei Gruppen von Elementen zu den relativen Atomgewichten von Berzelius zurück, denn es ist dasselbe, ob man die zweiten verdoppelt und die ersten unverändert bei-

behält oder ob man jene unverändert läßt und letztere durch zwei dividiert.

Es ist leicht zu bemerken, daß wenn man die Volumina der Moleküle der Verbindungen im Dampfzustand auf vier reduzierte, daß dann die Einheit dieser Volumen, der durch O, d. h. der durch die Hälfte des wirklichen Atoms ausgedrückten Sauerstoffmenge gleich war. Wenn man also als Einheit das vermittels der Gmelinschen Symbole mit O_2 ausgedrückte ganze Volumen nimmt, so werden die Volumina der Verbindungen gleich 2. Wenn also in den Berzeliusschen Formeln die durch die entsprechenden Symbole ausgedrückten relativen Werte der elementaren Atomgewichte der Metalloïde eben diejenigen waren, zu denen Gerhardt zurückgeführt worden war, so konnte man direkt die Formeln dieses letzteren erhalten, wenn man diejenigen von Berzelius, die vier Volumen entsprachen, durch zwei dividierte, d. h. wenn man alle auf zwei Volumina, das Doppelte des vom Sauerstoffatom eingenommenen Volumens, reduzierte.

Indem man so die Formeln des Wassers H_2O, des Schwefelwasserstoffs H_2S, der wasserfreien Schwefelsäure SO_3, der schwefligen Säure SO_2, der Kohlensäure CO_2, der chlorigen Säure Cl_2O und ähnlicher, zwei Volumen entsprechender Säuren unverändert ließ, mußte man die vier Volumen entsprechenden Formeln von Chlorwasserstoffsäure H_2Cl_2, Bromwasserstoffsäure H_2Br_2, Jodwasserstoffsäure H_2J_2, vom Ammoniak N_2H_6, Phosphorwasserstoff P_2H_6, Arsenwasserstoff As_2H_6, Antimonwasserstoff Sb_2H_6, Phosphorchlorür P_2Cl_6 und vom Arsenchlorür, mußte man die Formeln der einbasischen organischen Säuren und im allgemeinen der anorganischen einbasischen Säuren durch zwei dividieren (wobei man sich auf die relativen Gasvolumina der zusammengesetzten Aether oder auf Analogien stützte, wenn die Gasdichte der Wasserstoffsalze nicht bestimmt werden konnte).

Der Umstand, daß die Atomanzahl jedes einzelnen Elements in denjenigen Formeln von Berzelius, die vier Volumen entsprachen, immer eine gerade Zahl war, beförderte diese Reduktion.

Aus dieser Modifikation der Formeln oder besser der Molekulargewichte gingen jene Folgerungen hervor, die ich oben angeführt habe: daß in den monobasischen Säuren und in ihren Aethylsalzen, Methylsalzen (zusammengesetzten Estern) nicht das ganze Molekül der wasserfreien Säure und das ganze Molekül des Wassers oder des Aethyl- oder Methyloxyds vorhanden war, sondern die Hälfte der Summe der in solchen Molekülen vorkommenden Elemente, aus

deren Verbindung die Säure oder der zusammengesetzte Aether entstehen konnte; daß im Molekül des Alkohols nicht das ganze Molekül des Aethers und das ganze Molekül des Wassers, sondern die Hälfte der Summe der Elemente dieser Moleküle existierte.

Diese aus dem Vergleich der also verbesserten Formeln gezogenen Folgerungen wurden sofort durch die bewunderungswürdigen Arbeiten von Williamson über die Aether, wurden durch diejenigen von Gerhardt selbst über die Anhydride der monobasischen Säuren und über die gemischten Azetone und die gemischten Radikale usw. bestätigt.

Die Regel, daß die Molekulargewichte der Verbindungen ihren Dichten im gasförmigen Zustand proportional sind, daß also gleiche Gasvolumina unter gleichen Bedingungen eine gleiche Atomanzahl enthalten, d. h. die verschiedenen Moleküle oder gleiche Mengen derselben nehmen gleiche Volumina, je nach der gewählten Einheit, zwei oder vier, ein, diese Regel gewann immer mehr festen Boden.

So fast unbewußt auf den Weg Avogadros und Ampères zurückgeführt, auf dem Dumas einige Schritte vorwärts gemacht hatte, nahm Gerhardt die von Dumas aufgeworfene und von Bineau und besonders von Gaudin entwickelte Idee auf, daß die Moleküle der Elemente etwas anderes als ihre Atome wären, daß nämlich die ersteren zwei oder mehrere von den letzteren enthalten könnten, und daß auf jene und nicht auf diese die Regel von der gleichen Anzahl in gleichen Gasvolumen, oder auch der gleichen Volumen einer gleichen Anzahl, anwendbar sei. Es war dies, wie ich schon S. 67 angedeutet habe, eine vollständige Lostrennung von den Anschauungen Berzelius', und es stimmte außerdem mit der Gesamtheit der neuen Ideen überein. Denn da unser Forscher nicht mehr annahm, daß die Moleküle der binären Verbindungen erster Ordnung sich ungespalten aneinanderlagerten, um die Verbindungen zweiter Ordnung zu bilden, lag kein Grund mehr vor zur Annahme, daß in den Verbindungen erster Ordnung die Moleküle der Elemente ungetrennt enthalten wären. Gerhardt nahm also an, daß die Moleküle des Wasserstoffs, des Chlors, Broms, Jods, Stickstoffs und des Sauerstoffs zwei Atome enthielten. Dazu gelangte er eigentlich auf demselben Weg, der ihn zur Verbesserung der Formeln der Verbindungen geführt hatte. Denn indem er die Werte der Gmelinschen Symbole (Aequivalente) anwandte, sagte er, daß die Moleküle dieser einfachen Körper auch vier Volumen einnehmen, daß also, da H, Cl, Br, J zwei Volumen entsprechen, die Gewichte der Moleküle des Wasserstoffs, Chlors, Broms, Jods durch die Symbole H_2, Cl_2, Br_2, J_2 ausgedrückt

werden, und daß das Gewicht des Sauerstoffmoleküls durch O_4 vorgestellt werde, da O einem Volumen entspräche, d. h. die Volumeinheit darstellte; da aber das Atomgewicht des Sauerstoffs verdoppelt werden muß, so stellt O_4 (nach den von Gmelin dem O zugeschriebenen Werten) zwei Atome vor und wird durch O_2 ausgedrückt werden, indem man den Wert von O verdoppelt. Wie man also sieht, war die Einheit von vier Volumen, das Volumen des vierten Teils des Sauerstoffmoleküls, d. h. des halben Atoms.

Gehen wir von den Formeln von Berzelius und Regnault aus, in welchen die Werte der Symbole nicht verändert sein sollten und in denen die Gewichte der Moleküle durch zwei Volumen zum Ausdrucke gelangten, so wurden, da die Symbole H, Cl, Br, J, O alle einem Volumen entsprachen, die Moleküle der angegebenen einfachen Körper direkt durch die Zeichen H_2, Cl_2, Br_2, J_2, O_2 ausgedrückt.

Wenn man sagt, daß alle Moleküle zwei Volumina einnehmen, wenn die Einheit das Volumen eines halben Moleküls ist (Wert von O nach den Zahlen, aber nicht nach den Ideen von Berzelius), so ist es gewiß dasselbe, ob man sagt, daß sie vier Volumen einnehmen, wenn die Einheit ein Viertel des Moleküls ist (Wert von O im System von Gmelin). Es wäre vielleicht einfacher gewesen, schon seit damals das Volumen eines ganzen Sauerstoffmoleküls anzunehmen, denn dann hätten alle Moleküle einem Volumen entsprochen; wenn man dann auch das Volumen der Atome des Wasserstoffs unbedingt hätte bezeichnen wollen, so hätte man sagen können, daß es die Hälfte war, da das Atom die Hälfte des Moleküls ausmachte.

Diese Ueberlegung fällt mir soeben ein infolge der Schwierigkeiten, die die Studenten der Chemie hatten und noch immer haben, um die Werte dieser Zahlen, die als Volumina der Atome, der Moleküle oder der Aequivalente bezeichnet werden, zu begreifen.

Nach dem Gesagten würde es scheinen, daß Gerhardt von der Richtigkeit der Theorie Avogadros und Ampères überzeugt hätte sein sollen und alle ihre Folgerungen hätte annehmen müssen.

Doch sagte er sich bei der ersten, ihrer Anwendung sich entgegenstellenden Schwierigkeit von ihr los, indem er behauptete, daß *nicht alle Moleküle ein gleiches Volumen einnehmen. „Man wird vielleicht staunen* (setzte er gleich hinzu), *eine solche Thesis von mir zu hören, der empfohlen hat und noch täglich empfiehlt, in der organischen Chemie eine regelmäßige Aufzeichnung zu befolgen, indem man alle flüchtigen Körper durch dieselbe Volumenzahl, zwei oder vier, vorstellt. Die Chemiker, die darin zwei widersprechende Behauptungen sehen,*

vergessen, daß ich nie den vorhergehenden Grundsatz als eine molekulare Wahrheit mitgeteilt habe, sondern als eine Bedingung, der man entsprechen muß, um zur Folgerung von gewissen Gesetzen oder gewissen Beziehungen zu gelangen, die eine willkürliche oder nur für gewisse Einzelfälle geeignete Aufzeichnung der Beobachtung eines Forschers entgehen lassen würde." (Ueber die Basizität der Säuren. Ch. Gerhardt — Comptes rendus des travaux de chimie — Jahr 1851, S. 147.)

Die Gründe, die ihn so abweichen ließen von der Theorie Avogadros und Ampères, zu der er durch die Entwicklung der Wissenschaft selbst zurückgeführt zu werden schien, waren einerseits die experimentellen Ergebnisse über die Dichten der Dämpfe der Schwefelsäure H_2SO_4, des Phosphorpentachlorids PCl_5 und der Ammoniumsalze $HClNH_3$, H_2SNH_3, $CNHNH_3$, $CO_2(NH_4)_2$, die zum Schluß führten, daß in einem Volumen dieser im gasförmigen Zustand beobachteten Verbindungen nur die Hälfte der Moleküle wie in einem gleichen Volumen von Salzsäure HCl, Ammoniak NH_3, Wasser H_2O vorhanden ist, daß nämlich die Moleküle der ersteren ein doppeltes Volumen wie die letzteren einnehmen; zu diesen Gründen gehörten anderseits einige von Laurent aufgestellte oder von ihm geteilte Hypothesen über die ähnliche Konstitution der Moleküle aller einfachen Körper untereinander und der Moleküle der basischen Oxyde der verschiedenen Metalle. Wie Berzelius lange Zeit der Meinung war, daß allen starken Basen die Formel RO zukäme, so nahm im Gegenteil Gerhardt an, daß alle diese eine dem Wasser ähnliche Formel, d. h. R_2O, daß ihre entsprechenden Chloride der Salzsäure ähnliche Formeln, nämlich RCl, und daß die Moleküle der freien Metalle, wie vielleicht diejenigen aller einfachen Körper, eine dem Wasserstoff ähnliche Konstitution, nämlich zwei Atome, aufweisen sollten.

Deshalb bekamen die Quecksilberoxyde, ihre Chloride und das freie Quecksilber von Gerhardt die Formeln Hg_2O, HgO, Hg_2Cl, HgCl, Hg_2; und er scheint es nicht wahrgenommen zu haben, wie aus den Gasdichten der zwei Quecksilberchloride hervorging, daß die gewählten Formeln verschiedenen Volumen entsprachen, Hg_2Cl zwei Volumen wie HCl, H_2O usw. und HgCl einem Volumen allein.

Die nach solchem System allen anderen Metallen, mit Ausnahme des Kaliums, Natriums, Lithiums und Silbers, und die folglich ihren Oxyden und ihren Salzen zugeschriebenen Formeln standen außerdem ebenso wie die Gmelinschen mit den Gesetzen der spezifischen Wärmen und der Gesamtheit der Tatsachen des Isomorphismus in

schroffem Widerspruch. Denn da Gerhardt alle basischen Oxyde R_2O setzen mußte, gaben diese Atomgewichte mit den spezifischen Wärmen multipliziert Produkte, die die Hälfte derjenigen des Schwefels, des Jods und des Broms, des Arsens und des Phosphors waren, die Atomgewichte der Alkalimetalle und des Silbers ausgenommen, die mit denen von Regnault zusammenfielen; weil man das Eisenoxydul durch Fe_2O darstellte, wurde das Eisenoxyd durch Fe_4O_3, das Chromoxyd durch Cr_4O_3, das Chromanhydrid durch Cr_2O_3, das Kaliumchromat mit $Cr_2K_2O_4$, das Manganat durch $Mn_2K_2O_4$, das Permanganat mit Mn_2KO_4, dagegen aber das mit dem Manganat und Chromat isomorphe Sulfat durch SK_2O_4 und das mit dem Permanganat isomorphe Perchlorat mit $ClKO_4$ zum Ausdruck gebracht.

Die Inkonsequenz von Gerhardt, die Nichtbeachtung des Gesetzes der Volumengleichheit der Moleküle in der Chemie der Metalle, das in der Chemie des Kohlenstoffs und in derjenigen der anderen Metalle so fruchtbare Ergebnisse gebracht hatte, die von ihm übersehene Abweichung seiner für die Metalle gewählten Atomgewichte, die Disharmonie der Gewichte und der Anzahl der ihren Verbindungen zugeschriebenen Elementaratome mit der Gesamtheit der miteinander so sehr übereinstimmenden Tatsachen des Isomorphismus und der spezifischen Wärmen, alle diese Unstimmigkeiten hatten mich stark getroffen und zwangen mich, die Annahme des unitarischen Systems in der Lehre der anorganischen Chemie so lange aufzuschieben, bis es mir gelang, einen Ausweg zu finden.

Da ich begonnen hatte, den Ursprung und die Entwicklung der bewunderungswürdigen und fruchtbaren Reform von Gerhardt zu prüfen, fiel es mir auf, daß die von ihm für die Metallverbindungen eingeführten Formeln, die gleichermaßen gegen die Regel der gleichen Volumen der Moleküle im gasförmigen Zustand und gegen die Gesetze des Isomorphismus und der spezifischen Wärmen verstoßen, auf einer ebenso willkürlichen Hypothese beruhten wie die alte Hypothese von Berzelius über die ähnliche atomistische Konstitution aller starken Basen, und daß diese Formeln außerdem in keinem Zusammenhang mit all seinen Ideen und mit den bei den Formeln der Verbindungen der Metalloide vorgenommenen Verbesserungen, speziell der Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Sauerstoffs, standen.

Nehmen wir also, sagte ich, an den Formeln der Metallverbindungen Gerhardts dieselbe Operation vor, wie dieser Forscher solches an den früher von ihm angewandten Formeln der organischen Chemie

getan hatte, reduzieren wir sie nämlich auf gleiche Volumina wie die der anderen Verbindungen, so werden sich das freie Quecksilber, seine zwei Chloride mit den Werten der von ihm angewandten Symbole Hg_2, Hg_2Cl, Hg_2Cl_2 darstellen lassen; beweist dies nicht, daß die durch Hg_2 ausgedrückte Menge als ein einzelnes Atom, d. h. als die kleinste in den Molekülen vorkommende Quecksilbermenge erscheint? Dies wurde durch die Verbindungen des Quecksilbers mit den alkoholischen Radikalen bestätigt und führte zur Folgerung, daß das Quecksilberatom eben das von Berzelius und Regnault gewählte ist, entsprechend dem Gesetz von Petit und Dulong sowohl im festen als im flüssigen Zustand; und daß das Quecksilbermolekül sich als ein einziges Atom entpuppt, im Gegensatz zu jenen des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Chlors usw., die aus zwei Atomen bestanden und im Gegensatz zu denen des Phosphors und des Arsens, die sich aus vier Volumen zusammensetzten. Zur gleichen Folgerung war schon Gaudin seit 1833 direkt gelangt, indem er die Theorie von Avogadro und Ampère und die von ihm eingeführte klare Einteilung in Atom und Molekül[1]) anwandte. Die Dampfdichte der Zinkverbindungen zeigte mir außerdem, daß das Zinkatom eine Menge darstellt, die sich mit zwei Chloratomen verbindet, d. h. das Doppelte von dem, was Gerhardt annahm, aber gleich dem von Berzelius und Regnault angenommenen Werte.

Indem ich so diese und andere damals bekannte Tatsachen über die Dampfdichten der Metallverbindungen sammelte und diskutierte, kam ich gegen 1858 zu den oben angeführten Folgerungen: daß man die von Gerhardt den Metallen zugeschriebenen Atomgewichte (ausgenommen das Kalium, Natrium, Lithium und Silber) verdoppeln müßte, und daß man auf diese Weise, indem man duch Beseitigung der Widersprüche gegen das Gesetz von der Gleichheit der molekularen Volumen die Teile seines neuen unitarischen Systems in besseren Einklang miteinander brachte, gerade zu jenem System von elementaren Atomgewichten der Elemente, die den gesamten Angaben der spezifischen Wärmen, des Isomorphismus und der chemischen Analogien besser entsprechen, d. h. zu dem System von Berzelius und Regnault käme; und daß es deshalb genügte, aus den Formeln der Verbindungen dieses letzteren Systems die Wirkungen des additiven Dualismus zu beseitigen, um sie direkt zu den einer gleichen Volumen-

[1]) Bibliothèque universelle de Genève, sciences et arts tome LII. — Annales de Chimie et de Physique tome LII (1833), S. 113.

zahl entsprechenden Formeln zu reduzieren, ohne in die Inkonsequenz von Gerhardt zu fallen und die Früchte langer Jahre des Studiums über die spezifischen Wärmen und den Isomorphismus zu entwerten.

In meiner Zusammenfassung einer Vorlesung über chemische Philosophie, im Nuovo Cimento im Jahre 1858 veröffentlicht, sammelte und führte ich alle dieser Thesis günstigen Argumente an; unter anderem schien mir der Umstand bemerkenswert, daß mit den von mir vorgeschlagenen Formeln die spezifischen Wärmen der Moleküle der Chloride, Bromide, Jodide RCl, RBr, RJ zweimal so groß wie die der Elementaratome waren und diejenigen der Moleküle der Chloride, Bromide, Jodide RCl_2, RBr_2, RJ_2 dreimal so groß wurden [1]).

---

[1]) Als ich diesen Umstand anführte, hatte ich nicht die Absicht, ein allgemeines Gesetz aufzustellen oder eine neue Bemerkung zu machen.

Schon seit dem Jahre 1841 hatte Regnault bemerkt, daß in den Chloriden, Bromiden, Jodiden die spezifische Wärme des Moleküls fast gleich der Summe derjenigen der darin enthaltenen Atome war, daß aber in den Sulfiden, den Oxyden und in den Salzen die spezifische Wärme des Moleküls weniger als die Summe der Atomwärmen betrug, wenn man annahm, daß die Atome des Sauerstoffs und des Schwefels eine gleiche Wärmekapazität wie die Metalle hätten. Garnier (1852) hatte geglaubt, daß in den Sulfiden und in den Oxyden die molekulare Wärmekapazität der Anzahl der Elementaratome, wie in den Chloriden, fast proportional wäre. Woestyn, der angenommen hatte, daß die Verbindung die spezifische Wärme der Atome nicht ändert, schrieb die in Hinsicht auf das Gesetz der Proportionalität zur Atomanzahl geringer erscheinende Wärmekapazität der Moleküle der Oxyde und Salze dem vermuteten Umstand zu, daß das Sauerstoffatom eine kleinere Wärmekapazität habe als das Atom der Metalle. Das ist die von Hermann Kopp vertretene Idee, die er durch neue und zahlreiche Versuche entwickelte. Er hält das Gesetz, daß die Wärmekapazität einer Verbindung der Summe der Wärmekapazitäten der Elemente gleich ist, für allgemein, nicht aber ebenso das Gesetz, daß die Elementaratome alle eine gleiche Wärmekapazität haben. Was man beim Bor, Silizium, Kohlenstoff bemerkt, würde man auch beim Sauerstoff wahrnehmen, wenn man denselben im festen Zustand erhalten könnte; auch das Atom des festen Schwefels hat eine etwas kleinere Wärmekapazität wie die Metalle. Die Chloride, Bromide, Jodide der Metalle weisen das Gesetz der Molekularwärmeproportionalität der darin enthaltenen Atomanzahl auf, weil sowohl die Metalle als auch das Chlor, das Brom, das Jod unter die Elemente zählen, die das Gesetz von Petit und Dulong mit genügender Annäherung befolgen.

Das Molekül der wasserfreien Borsäure B_2O_3 hat eine fünfmal kleinere Wärmekapazität wie die dem Gesetz von Petit und Dulong entsprechenden Atome, weil sie der Summe des doppelten Werts des Boratoms mit der dreifachen Kapazität des aus den Wärmekapazitäten seiner Verbindungen berechneten Sauerstoffatoms gleich ist, und weil sowohl das Bor wie der Sauerstoff eine viel ge-

Bei der auf dem chemischen Kongreß in Karlsruhe im Jahre 1860 geführten Diskussion bemerkte ich, daß das Vorkommen von drei Alkalioxalaten und von nur zwei Baryum-, Kalziumoxalaten usw. wahrscheinlich von dem Umstand abhängig wäre, daß die Atome der Alkalimetalle nur einem einzigen Wasserstoffatom, die des Kalziums und des Baryums zweien gleich seien [1]).

Andere setzten sofort hinzu, daß durch die Uebereinstimmung des unitarischen Systems mit den Atomgewichten von Regnault die sonderbare Tatsache des Isodimorphismus des Kalkkarbonats mit den Kalium-, Natrium-, Silbernitraten sich erkläre, weil es sich nur durch diesen Umstand ergab, daß die Moleküle der vier Salze eine gleiche Atomanzahl enthielten, wie die Formeln $CaCO_3$, KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$ zeigten. Nach dem System von Gerhardt wäre das Kalzium des Kalziumkarbonats zwei Atomen gleich gewesen, und da durch den Dualismus die Zahl verdoppelt worden wäre, würde die Gesamtzahl der Atome der drei Nitrate nicht mehr der des Kalziumkarbonats gleich sein [2]).

---

ringere Atomwärme als die im Gesetz von Petit und Dulong inbegriffenen Elemente haben.

Ich kann bis jetzt keine Meinung über die Ansichten von Kopp aussprechen; es scheint mir, daß sie noch nicht als nachgewiesen zu betrachten sind, wenn sie die Ursache nicht aufklären, warum die Tonerde Al_2O_3 eine so viel kleinere molekulare Wärmekapazität als die anderen Sesquioxyde R_2O_3 hat, während das Aluminium gleich den anderen Metallen das Gesetz von Petit und Dulong befolgt. Könnte man nicht vermuten, daß dieselbe Ursache, welche die Wärmekapazität der Tonerde gewiß kleiner als die Summe der Wärmekapazitäten ihrer Bestandteile machte, auch alle Oxyde und Salze, vom Garnierschen Gesetz, und das Bor, das Silizium und den Kohlenstoff vom Gesetz Petits und Dulongs zur Abweichung bringe? Ich spreche hier nur eine Vermutung aus, die ich mir für eine angebrachtere Diskussion vorbehalte.

[1]) Ich will mich hier der angenehmen Pflicht entledigen und Herrn Wurtz meinen Dank aussprechen, der in seiner schönen Rede Ueber das als Ring zwischen der organischen und der Mineralchemie betrachtete Aethylenoxyd, der Londoner chemischen Gesellschaft im Juni 1862 vorgetragen, meinen Vorschlag über die Atomgewichte der Metalle und über die Formeln der Oxyde verteidigte und entwickelte, sowie nicht zu erinnern unterließ, daß ich auch das oben angeführte Argument zugunsten meines Vorschlags gebracht hatte; so wollte er den Mangel der Veröffentlichung der Sitzungsverhandlungen des chemischen Kongresses in Karlsruhe, bei welchem er als Sekretär fungierte, ersetzen. (Man siehe Journal of the Chemical Society of London 1862, Vol. XV, S. 404.)

[2]) Das Zusammenfallen nicht einer einzigen, sondern beider Kristallformen des Kalziumkarbonats mit denen des Kalium-, Natrium-, Silberkarbonats verleiht

Es wurde auch das Argument vorgebracht, daß durch die neuen Formeln das Gesetz der spezifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper auf eine größere Anzahl Verbindungen Anwendung findet.

Denn wenn man die auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte anwendet, so erhält man als spezifische Molekularwärmen

Kaliumchlorat	$KClO_3$	24,8
Salpetersaure Salze	RNO_3	23
Natriummetaphosphat	$NaPO_3$	21,1
Kaliumarseniat	$KAsO_3$	25,3
Kohlensaure Salze	RCO_3	20,7
Kieselsaure Salze	$RSiO_3$	20,5
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	26,3
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$	28,3
Schwefelsaure Salze	RSO_4	26,1

Gegen die Gleichheit der Volumina einer gleichen Molekelanzahl im gasförmigen Zustand sprachen aber noch immer die Dampfdichten der Schwefelsäure, des Phosphorpentachlorids und der Ammoniumsalze, die bei Berzelius das ganze Vertrauen hinsichtlich der Allgemeingültigkeit jenes Gesetzes zerstört hatten. In diesem Falle konnte man nicht die durch die Formeln H_2SO_4, PCl_5, NH_4Cl, NH_4HS usw. vorgestellten Molekulargewichte auf die Hälfte reduzieren, ohne die Atomgewichte des Schwefels, Phosphors, Stickstoffs, Chlors durch 2 zu dividieren und so das ganze System der festbegründeten Formeln von Grund aus umzubauen und ohne dann wieder in vielen Punkten gegen das Gesetz von der Gleichheit der Molekularvolumina und gegen die chemischen und physikalisch-chemischen Betrachtungen zu verstoßen.

Aus einigen Versuchen von Marignac über die partielle Zersetzung von H_2SO_4 in $H_2O + SO_3$ und aus denjenigen von Deville über die Dissoziation schien mir aber die Erklärung der den Molekulargewichten nicht entsprechenden experimentellen Befunde von Dampfdichten gefunden zu sein, indem ich annahm, daß man in diesen

---

diesem Argument einen großen Wert. Diese Tatsache würde außerdem beweisen, daß in gewissen Fällen der Isomorphismus nur von der Anzahlgleichheit der Atome abhängt, ohne daß letztere analog wären, wie das zweiwertige Kalzium mit dem Kalium, der Kohlenstoff mit dem Stickstoff keine Analogie aufweist. Man darf aber hier nicht verschweigen, daß es einige Fälle von Uebereinstimmung der Kristallformen gibt, die nicht zu dem ersten kristallinischen System gehören, und die sich weder durch das neue noch durch das alte Formelsystem erklären lassen; so z. B. der scheinbare Isomorphismus des Baryumpermanganats $BaMn_2O_8$ mit dem wasserfreien Natriumsulfat Na_2SO_4.

Fällen nicht den Dampf einer einzigen Substanz, sondern das Gemisch der Zersetzungsprodukte gewogen hatte, welche Produkte sich beim Erkalten wieder verbanden und die ursprüngliche Substanz wieder zurückbildeten; die ursprüngliche Substanz schien sich nie zersetzt, sondern nur zu Dampf reduziert zu haben [1]).

Die gleiche Erklärung der sogenannten anomalen Dampfdichten wurde nicht lange nachher von Hermann Kopp [2]) gegeben; viele Forscher kontrollierten sie durch Versuche, welche ich später schildern und diskutieren werde.

Es schien mir damals die Zeit gekommen, laut verkünden zu können, daß die Wissenschaft jenes Ziel erreicht habe, das sich Dumas und Mitscherlich als Programm ihrer Studien über die Gasdichten gesteckt hatten, nämlich die volle Uebereinstimmung zwischen den aus der Theorie Avogadros und Ampères gezogenen Folgerungen und denjenigen zu erweisen, die sich aus der Gesamtheit der chemischen Tatsachen, der spezifischen Wärmen und des Isomorphismus ergaben, wenn man nur das alte additiv-dualistische Vorurteil und das neue von der Gleichheit der die Moleküle aller einfachen Körper bildenden Atomanzahl fallen ließ.

Um die Aufnahme dieser Ideen zu erleichtern, trug einerseits die Tatsache bei, daß die Physiker zu derselben Vermutung über die gleiche Molekelanzahl in gleichen Gasvolumen, unter gleichen Bedingungen, und zu denselben Folgerungen über die Teilbarkeit der

---

[1]) Diese Erklärung der sog. anomalen Dichten, die mir neu schien, war schon von Bineau angedeutet worden, um, wenn ich mich genau erinnere, die Dampfdichten der Ammoniumsalze verständlich zu machen. Bei dieser Gelegenheit will ich, wie ich übrigens später erhärten werde, schon jetzt feststellen, daß Bineau zur Entwicklung der Theorie von Avogadro und Ampère viel beigetragen hat; ihn und Gaudin möchte ich als die Zwischenglieder, d. h. als graduellen Uebergang von Dumas zu Gerhardt betrachten. Dies wußte ich nicht, als ich die Mitteilung über die Dampfverdichtungen im VII. Vol. des Nuovo Cimento (Mai 1858) schrieb.

Gerhardt selbst sprach eine ähnliche Meinung aus, um die Anomalie der Dampfdichte des überchlorierten Methyläthers zu erklären, indem er sagte, daß diese Dampfdichte wahrscheinlich das Gewicht eines Gemenges von gleichen Teilen Chlorkohlenoxydgas und Chlorkohlenstoffdampf CCl_4 darstelle. (Comptes rendus de travaux de Chimie, année 1851, S. 112.)

[2]) Meine erste Mitteilung, die sich auf den Nachweis richtete, daß die scheinbaren Anomalien von dem Gesetz Avogadros und Ampères bei einer strengen Prüfung nicht bestehen bleiben, ist im VI. Band des Nuovo Cimento S. 427 (1857) erschienen. Die Mitteilung Kopps erschien in den Annalen der Chemie und Pharm. im Heft vom März 1858.

Moleküle der einfachen Körper und über die Verschiedenheit dieser Moleküle von den Atomen, ohne Kenntnis der Ideen Avogadros und Ampères sowie der Arbeiten der Chemiker[1]), durch die Anwendung der Thermodynamik zur Erklärung der Eigenschaften der Gase geführt worden waren; zur Erleichterung der Aufnahme dieser Ideen trug andererseits die Herausgabe der schönen Abhandlung Marignacs bei, über die Anwendung des Studiums der Kristallformen zur Erforschung der Atomgewichte der einfachen Körper[2]), die wenige Tage nach dem Erscheinen meines Grundrisses einer chemischen Philosophie erfolgte, in welcher Abhandlung der berühmte Genfer Chemiker und Kristallograph in Einhaltung des von H. Rose eingeschlagenen Weges alle der Wiederaufnahme des Systems der elementaren Atomgewichte von Berzelius und Regnault günstigen Argumente sammelte und entwickelte.

Um über diesen Gegenstand und über den Wert der verschiedenen Systeme von Formeln zu diskutieren, versammelten sich im September 1860 Chemiker verschiedener Nationen zu einem Kongreß in Karlsruhe. Dort bewies ich, wie das von mir im Grundriß einer chemischen Philosophie dargestellte System dasjenige war, gegen das sowohl die Angaben Regnaults, Roses und Marignacs wie die Gerhardts, Williamsons, Kekulés, Wurtz' und anderer noch junger Forscher der organischen Chemie konvergierten[3]).

---

[1]) In der in den Annalen von Poggendorff Bd. C, S. 353 (März 1857) erschienenen Abhandlung entwickelte Clausius die Theorie von Joule und Krönig über die Konstitution der Gase und stellte die Annahme auf, daß gleiche Volumina derselben, unter gleichen Bedingungen eine gleiche Atomanzahl enthalten, und daß deshalb die Moleküle einiger Verbindungen, wie des Stickstoffprotoxyds, Bruchteile der Moleküle der Elemente enthalten, die vielleicht die eigentlichen Atome sind. Als er dies mitteilte, schien Clausius gewisse Werke von Avogadro, Ampère, Dumas, Bineau, Gaudin, Gerhardt, Laurent und von anderen Chemikern nicht zu kennen.

[2]) Bibliothèque Universelle, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, Bd. VI, S. 105 (Oktober 1859).

[3]) Wenn Marignac in der oben angeführten Abhandlung bei der ausschließlichen Verteidigung der Berzeliusschen und Regnaultschen elementaren Atomgewichte den Vorschlag hinzugefügt hätte, die von jenen den Verbindungen zugeschriebenen Formeln derartig zu modifizieren, daß die flüchtigen Substanzen im Gaszustand gleichen Volumen entsprächen, hätte er nichts anderes getan, als meinen Vorschlag zu wiederholen. Doch war er damals vom Dualismus Berzelius' nicht abgekommen, trotzdem er keine Angabe zugunsten seiner Aufrechterhaltung gebracht hatte.

Auf dem chemischen Kongreß zu Karlsruhe tauchte der Vorschlag Marignacs wieder auf, doch in einer Form, die eine einfache Auffrischung des Systems und

Von da ab wurden der Dualismus und die mit ihm eng verbundenen Formeln der sogenannten Aequivalente allmählich von den Forschern der Chemie verlassen, und alle, auch die wenigen, die aus Gewohnheit die dualistischen Formeln von Berzelius oder von Gmelin weiter anwandten, alle sind nun darüber einig, daß die Grundideen des unitarischen Systems von Gerhardt, Laurent und Williamson durch die Fortschritte der Wissenschaft immer mehr bestätigt werden und daß dieses unitarische System heutzutage ein einziges Ganzes mit den elementaren Atomgewichten von Berzelius, Regnault, Rose und Marignac und mit der Theorie von Avogadro und Ampère bildet. Viele haben sogar meinen Vorschlag befolgt, letztere ohne weiteres als Ausgangspunkt und Grundstein der chemischen Theorie zu nehmen und daraus den Beweis des Gesetzes der Atome, der Konstitution der Moleküle der einfachen Körper, der Säuren und der Salze und die Erhärtung der anderen, das eigentliche unitarische System bildenden Ideen abzuleiten.

Aus dem Vergleich der Formeln dieses Systems sind verschiedene sinnreiche Anschauungen hervorgegangen, die aber nicht zum Bestande jenes Systems gehören; unter dem Einflusse einiger solcher Anschauungen wurden partielle Modifikationen einiger neuer Formeln vorgeschlagen.

Ich habe vor, diese mehr oder weniger direkten Wechselbeziehungen des auf der Bestimmung der relativen Molekulargewichte beruhenden Systems mit der Theorie von Avogadro und Ampère zu untersuchen und zu diskutieren; vor allem aber ist es nötig, daß

---

deshalb auch der Ideen Berzelius' schien. Einige Anhänger des unitarischen Systems hatten dieses vielleicht aus einigen, von Wurtz später, auf S. 23 seiner Vorlesungen über einige Sätze der chemischen Philosophie (der französischen chemischen Gesellschaft im Jahre 1863 vorgetragen) angegebenen Gründen angenommen, d. h. aus einer diplomatischen Erkünstelung und um das Mißtrauen und die Opposition der alten Chemiker zu beruhigen und um sie unbewußt zu den Ideen Gerhardts zu führen, ohne den Namen des berühmten und unglücklichen Chemikers auszusprechen.

Ich widersetzte mich damals, indem ich nachwies, daß die Wiederaufrichtung des Systems der Atomgewichte von Berzelius ein großes Mißverständnis in die Wissenschaft hineintragen würde, wenn man nicht gleichzeitig die endgültige Abschaffung seines additiven Dualismus und das Fallenlassen der Idee von den doppelten Elementaratomen (doppelt in bezug auf das Volumen, die spezifischen Wärmen und den Isomorphismus, aber einfach bei chemischen Betrachtungen) verkündete, d. h. wenn man nicht ohne weiteres die von Gerhardt ausgesprochenen Grundideen mit der Entwicklung und Ausbildung, wie ich solche im Grundriß der chemischen Philosophie dargestellt hatte, annahm.

sich der Leser von der Festigkeit dieses Systems oder besser von seiner Eignung für die heutige Phase der Wissenschaft überzeugt.

Zu diesem Zweck werde ich in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit die Gegenstände entwickeln, die ich als Programm und Index des folgenden auf diesen letzten Seiten nur in großen Zügen angedeutet habe. Ausgehend von der ersten Anwendung, die Berzelius von der Atomtheorie auf die organischen Verbindungen machte, den Fortschritt und die Entwicklung der Ideen verfolgend, nach welchen die Wahl jener Formeln in der organischen Chemie ausgeführt wurde und nach welchen Gerhardt sich richtete, also werde ich nachweisen, wie die Theorie von Avogadro und Ampère als unsichtbarer Leitfaden den Arbeiten der Forscher diente; ich werde dann die Entwicklung, die Haltepunkte, die Abweichungen und das Wiederaufleben dieser Theorie für sich selbst untersuchen und ihre Anwendung auf die anorganische und organische Chemie diskutieren, wie dies mit den heutigen experimentellen Angaben durchgeführt werden kann.

Nachher wird es leicht sein, den logischen und historischen Wert der scheinbar untergegangenen Typentheorie und der an ihre Stelle tretenden Theorie der Valenz und Verkettung der Atome zu untersuchen und festzustellen, sowie die Modifikationen zu diskutieren, die man an den Formeln einiger Verbindungen hat vornehmen wollen, um sie einigen Teilen oder einigen Uebertriebenheiten der letzten Theorie oder Hypothese, wie man sie nennen will, anzupassen.

Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums[1]).

Von

Privatdozent Dr. **Georg Grube** in Dresden.

Mit 11 Kurven.

I. Einleitung.

Die Verfahren zur technischen Darstellung des Ferricyankaliums.

Zur Darstellung des Ferricyankaliums aus Ferrocyankalium kann man sich theoretisch aller Oxydationsmittel bedienen, welche imstande sind, Ferrosalze in Ferrisalze zu überführen. Naturgemäß wird jedoch die Technik solche Oxydationsmittel bevorzugen, welche ihr erlauben, diesen Stoff mit gutem Gewinn zu fabrizieren. Der älteste technische Prozeß, welcher zur Herstellung von Ferricyankalium dient, ist die Oxydation des Ferrocyanids mit Chlor. Bei diesem Verfahren, das nach der Gleichung:

$$2K_4\overset{II}{Fe}Cy_6^{IV} + Cl_2 = 2K_3\overset{III}{Fe}Cy_6^{III} + 2KCl \quad . \; . \; . \quad (1)$$

verläuft, kann man das Chlor sowohl auf in Wasser gelöstes Ferrocyanid einwirken lassen wie auf das trockene Salz. Beim trockenen Verfahren wird das fein gepulverte Ferrocyankalium in Kammern auf Horden ausgebreitet und das trockene Chlor über diese geleitet, oder auch das Salz befindet sich in drehbaren, innen mit Blei verkleideten Holztrommeln, in welche man das Chlor einleitet, während sie rotieren. Man unterbricht den Chlorstrom, wenn im Salz mit Eisenchlorid kein Ferrocyanid mehr nachweisbar ist. Wird länger Chlor zugeführt, als dem Vorgang entspricht, so wird das Ferricyankalium weiter oxydiert und Berlinergrün gebildet. Das Reaktionsprodukt, dessen Farbe je nach dem Gehalt der Masse an Berlinergrün zwischen dunklem Grün

[1]) Zur Habilitation an der Königlich Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden, vorgelegt am 9. Januar 1913.

und der orangegelben Farbe des fein gemahlenen Ferricyankaliums variiert, wurde früher häufig unter dem Namen „Cyanidpulver“ oder „Blaupulver“ im Handel abgegeben. Zum Teil wurde dasselbe in Wasser gelöst und aus der erhaltenen Lösung das Ferricyankalium durch fraktionierte Kristallisation gewonnen. Der geringe Chlorüberschuß, der im Reaktionsprodukt immer vorhanden ist, sowie etwa gebildetes Berlinergrün, das in Lösung leicht in Berlinerblau übergeht[1]), müssen vor dem Eindampfen dadurch entfernt werden, daß man die Lösung durch Zusatz von Kalilauge schwach alkalisch macht, weil sonst das Berlinergrün die sich ausscheidenden Kristalle von Ferricyankalium verunreinigt.

Will man den Oxydationsprozeß in Lösung vornehmen, so leitet man in eine gut gerührte kalte Lösung von 10 Teilen Ferrocyankalium in 100 Teilen Wasser[2]) einen gewaschenen Chlorstrom ein. Die Verarbeitung der oxydierten Lauge geschieht wie beim trockenen Verfahren.

Die Trennung des Ferricyankaliums von dem gleichzeitig beim Chlorprozeß gebildeten Chlorkalium durch fraktionierte Kristallisation der Lösung ist nun eine Operation, die mit Schwierigkeiten verknüpft ist, da die ausgeschiedenen Ferricyanidkristalle leicht durch geringe Mengen Chlorkalium verunreinigt sind. Während reines Ferricyankalium in kurzen rhombischen Prismen kristallisiert, scheidet sich mit geringen Mengen Chlorkalium verunreinigtes in langen spitzen Nadeln aus. Will man also beim Chlorverfahren reines Ferricyanid erhalten, so muß man dieses durch zeitraubende, umständliche Kristallisationsprozesse gewinnen, die besonders deswegen unvorteilhaft sind, weil das Ferricyankalium schon in schwach alkalischer Lösung bei höherer Temperatur zu Zersetzungen neigt und dabei wieder in Ferrocyanid übergeht.

Man hat deshalb schon frühzeitig nach technischen Methoden gesucht, um auf anderem Wege das Ferricyanid zu gewinnen. So schlug Schönbein als Oxydationsmittel Bleisuperoxyd vor, welches bei Siedehitze nach der Gleichung:

$$2K_4FeCy_6 + PbO_2 + H_2O = 2K_3FeCy_6 + PbO + 2KOH \quad (2)$$

reagiert, so daß auf 1 Mol Ferricyankalium 1 Mol Aetzkali entsteht.

---

[1]) Vgl. Meßner, Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 126.

[2]) Nach Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen S. 271. München (1906).

Um die Zersetzung des Ferricyankaliums durch die entstehende Kalilauge, die man sich am einfachsten nach der Gleichung:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH = 2K_4FeCy_6 + O + H_2O$$

verlaufend denken kann, zu unterbinden, sollte in die Lösung gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet werden, da erfahrungsgemäß Pottasche Ferricyanid nicht so schnell reduziert als KOH. Das bei der Reaktion gebildete Bleioxyd wurde durch die Kohlensäure gleichzeitig in Bleikarbonat verwandelt, welches durch darauf folgendes Behandeln mit Chlorkalk in Bleisuperoxyd übergeführt und wieder in den Prozeß zurückkehren sollte.

Den Schönbeinschen Prozeß verbesserte Kaßner[1]) dadurch, daß er vorschlug, statt Bleisuperoxyd ebenfalls unter Einleiten von CO_2 Calciumplumbat als Oxydationsmittel anzuwenden:

$$2K_4FeCy_6 + Ca_2PbO_4 + 4CO_2 = 2K_3FeCy_6 + 2CaCO_3 + PbCO_3 + K_2CO_3 \quad . \; . \; (3)$$

Die bei dem Prozeß auftretende Pottasche wollte Kaßner dadurch entfernen, daß er gleichzeitig Ferricyancalciumlösung nach dem gleichen Verfahren herstellte und von dieser Lösung nach der Oxydation so viel zur Reaktionsflüssigkeit setzte, daß das Ferricyancalcium nach:

$$Ca_3(FeCy_6)_2 + 3K_2CO_3 = 2K_3FeCy_6 + 3CaCO_3 \quad . \; . \; (4)$$

in Ferricyankalium überging. Das Calciumplumbat erhält man durch Glühen von Bleioxyd mit kohlensaurem Kalk im Luftstrom.

Das Verfahren von Kaßner ist das erste, welches erlaubt, das Ferricyankalium aus einer Lösung zu kristallisieren, die nur unwesentliche Mengen eines anderen Bestandteiles, nämlich einen geringen Ueberschuß von Pottasche enthält. Man gelangt natürlich zum gleichen Resultat, wenn man von vornherein der zu oxydierenden Ferrocyankaliumlösung so viel Ferrocyancalcium zusetzt, als der während des Prozesses entstehenden Menge Kalilauge entspricht. Dieses geschieht bei dem Verfahren des D. R. P. Nr. 69014 der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt. Sorgt man auf diese Weise für die Neutralisation der gebildeten Kalilauge, so kann man die Oxydation auch mit Kaliumpermanganat in der Hitze vornehmen. Ohne diese Vorsichtsmaßregel ergibt die Oxydation mit Permanganat schlechte

[1]) Chem. techn. Zentralanzeiger 8, 511, nach Bertelsmann l. c.

Resultate, da dieses in der Wärme mit dem gebildeten KOH reagiert nach:

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O \quad . \quad . \quad (5)$$

ein Vorgang, der durch die gleichzeitige Anwesenheit des bei dem Prozeß gebildeten Braunsteins noch wesentlich gefördert wird [1]). Die Verhältnisse, in denen man Ferrocyancalcium und Ferrocyankalium von vornherein zu mischen hat, ergeben sich aus der Reaktionsgleichung:

$$2K_4FeCy_6 + Ca_2FeCy_6 + KMnO_4 = 3K_3FeCy_6 + MnO_2 + 2CaO \quad (6)$$

Den bei dem Prozeß auftretenden Aetzkalk entfernt man wiederum durch Einleiten von Kohlensäure in die Reaktionslösung.

Bei der technischen Durchführung des hier geschilderten Verfahrens wird man naturgemäß bestrebt sein, die Lösungen von Ferrocyancalcium und Ferrocyankalium, die im Verlauf der Fabrikation des Ferrocyankaliums gewonnen werden, direkt zur Oxydation zu verwenden. Man erhält nun bei der Auslaugung der mit Aetzkalk aufgeschlossenen ausgebrauchten Gasreinigungsmasse mit Wasser eine Lösung von Ferrocyancalcium, welche stark verunreinigt ist, vor allem mit Schwefelcalcium. Die Anwendung einer solchen Lösung wäre jedoch unzweckmäßig, weil sie einen starken Mehrverbrauch an Permanganat bedingen würde, der dazu dienen müßte, um das gesamte Schwefelcalcium in Gips zu überführen. Es empfiehlt sich deshalb, an Stelle der unreinen Ferrocyancalciumlösung das schwerlösliche Kalium-Calciumdoppelsalz CaK_2FeCy_6 durch Fällen der unreinen Ferrocyancalciumlösung zu isolieren und dieses bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Abstumpfen des Alkalis, das bei der Oxydation gebildet wird, zu verwenden gemäß der Gleichung:

$$CaK_2FeCy_6 + K_2CO_3 = K_4FeCy_6 + CaCO_3 \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Da man bei dieser Arbeitsweise, die nach folgendem Schema verläuft:

$$K_4FeCy_6 + 2CaK_2FeCy_6 + KMnO_4 + 2CO_2 = 3K_3FeCy_6 + MnO_2 + 2CaCO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

auf 1 Mol Ferrocyankalium 2 Mol festes Kalium-Calciumdoppelsalz der Lösung zufügen muß, so kann man schon bei dem Oxydationsprozeß, auch wenn man von einer ziemlich verdünnten Ferrocyankalium-

[1]) Vgl. K. Brand und J. E. Ramsbottom, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 336 (1910), sowie O. Sackur und W. Tägener, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 718 (1912).

lösung ausgeht, zu konzentrierten Ferricyankaliumlösungen gelangen, die nur wenig eingedampft zu werden brauchen, um zu kristallisieren.

Man könnte bei oberflächlicher Betrachtung annehmen, daß das Verfahren nach Gleichung (8) auf dasselbe herauskommt, wie das nach Gleichung (6), da ja beim letzteren beim Vermischen von 2 Mol K_4FeCy_6 mit 1 Mol Ca_2FeCy_6 ohne Zweifel die Umsetzung:

$$2K_4FeCy_6 + Ca_2FeCy_6 = 2K_2CaFeCy_6 + K_4FeCy_6$$

unter Ausscheidung des schwer löslichen Doppelsalzes stattfindet. Dem ist jedoch nicht so, wie sich aus folgender Erwägung ergibt: Um aus 1 Mol Ca_2FeCy_6 1 Mol K_4FeCy_6 zu bilden, sind $2Ca^{\cdot\cdot}$ durch $4K^{\cdot}$ zu ersetzen. Von diesen $4K^{\cdot}$ werden bei Fällung der Ferrocyancalciumlösung mit Chlorkalium bei Bildung des schwer löslichen Doppelsalzes CaK_2FeCy_6 $2K^{\cdot}$ durch das Chlorkalium geliefert. Bei der Zersetzung dieses Doppelsalzes nach Gleichung (7) werden die beiden anderen zur Bildung von K_4FeCy_6 erforderlichen $K^{\cdot}$ von der Pottasche genommen. Geht man nun, wie bei Gleichung (6) von 2 Mol K_4FeCy_6 und 1 Mol Ca_2FeCy_6 aus, so stammen von den 8 vorhandenen Kaliumionen 4 vom Chlorkalium und 4 von der Pottasche. Geht man dagegen, wie in Gleichung (8) geschieht, von 1 Mol K_4FeCy_6 und 2 Mol Ca_2FeCy_6 aus, so sind von den vorhandenen Kaliumionen 6 vom Chlorkalium und nur 2 von der Pottasche geliefert. Das Verfahren nach Gleichung (8) stellt sich also für 3 kg Mol K_3FeCy_6 um so viel billiger, wie die Preisdifferenz (4 kg Mol KCl + 2 kg Mol K_2CO_3) — (6 kg Mol KCl + 1 kg Mol K_2CO_3). Rechnet man die 100 Kilo K_2CO_3 zu 37,5 Mark, die 100 Kilo KCl zu 18 Mark[1]), so beträgt diese Preisdifferenz für 988,7 Kilo K_3FeCy_6 25,1 Mark, für 100 Kilo K_3FeCy_6 also 2,5 Mark.

Die Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel zur Bildung von Ferricyankalium in den Lösungen der gemischten Ferrocyanide des Kaliums und Calciums nach Gleichung (6) und (8) ist deshalb besonders zweckmäßig, weil das Permanganat nicht nur oxydierend wirkt, sondern auch noch Kaliumionen zur Bildung des Kaliumferricyanides liefert. Das Kaliumpermanganat wirkt in neutraler und alkalischer Lösung oxydierend nach der Gleichung:

$$2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O \quad . \quad . \quad (9)$$

Es entsteht also auf 1 Mol $KMnO_4$ 1 Mol KOH. Dieses wird seinerseits verbraucht, und zwar wird, wie aus Gleichung (6) und (8) her-

[1]) Nach Chemiker-Zeitung **35**, 1227 u. 1243 (1911).

vorgeht, von den 9 K', die in $3K_3FeCy_6$ enthalten sind, immer nur eins durch das Kaliumpermanganat geliefert.

Die Oxydation des Ferrocyanides mit Hilfe von Permanganat nach den in Gleichung (6) und (8) wiedergegebenen Methoden bietet, wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, mannigfache Vorzüge gegenüber dem alten Chlorverfahren, da sie eine reine, ziemlich konzentrierte Lösung des Ferricyankaliums liefert.

Es sind noch eine Reihe von anderen Oxydationsmitteln zur technischen Darstellung des Ferricyankaliums vorgeschlagen worden, wie Chlorkalk, Brom, Wismutpentoxyd, Persulfate. Da alle diese Vorschläge wohl nie technische Bedeutung erlangt haben und erlangen werden, soll auf ihre ausführliche Wiedergabe verzichtet werden.

Neuerdings sind die rein chemischen Verfahren zur Gewinnung des Ferricyankaliums zum Teil verdrängt durch die elektrolytische Methode. Es war schon lange bekannt[1]), daß die anodische Oxydation des Ferrocyankaliums zur Darstellung des Ferricyankaliums geeignet sei; die Technik ist jedoch erst in neuerer Zeit zu dem elektrolytischen Verfahren übergegangen, seitdem man in der Lage ist, alkalibeständige Diaphragmen herzustellen. Damit nämlich das nach der Gleichung:

$$2K_4FeCy_6 + O + H_2O = 2K_3FeCy_6 + 2KOH \quad . \quad (10)$$

anodisch gebildete Ferricyanid nicht wieder durch kathodische Reduktion in Ferrocyanid überführt wird, muß man bei dem Prozeß Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma trennen, welches, da bei dem Prozeß nach Gleichung (10) freies Alkali entsteht, alkalibeständig sein muß. Solche alkalibeständige Diaphragmen wurden zuerst von Matthes und Weber in Duisburg im Jahre 1885[2]) hergestellt, und von dieser Zeit an taucht auch die elektrolytische Gewinnung des Ferricyankaliums in der Patentliteratur[3]) auf. Heutzutage wird ein großer Teil der Produktion an Ferricyankalium auf elektrolytischem Wege gewonnen.

Ueber die Verhältnisse, welche bei der anodischen Darstellung des Ferricyankaliums aus Ferrocyankalium in alkalischer Lösung an Nickelelektroden obwalten, liegt eine Untersuchung von v. Hayek[4])

---

[1]) Vgl. z. B. Schlagdenhauffen, Liebigs Jahresbericht f. Chemie für das Jahr 1863, S. 305.

[2]) Nach F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, S. 394 (1905).

[3]) Patent der Minen von Buchsweiler 1886. Patent von Petri 1887.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 240 (1904).

vor, welcher den Einfluß der Konzentration des Elektrolyten und der Stromdichte auf die Stromausbeute untersuchte. Auf die Resultate v. Hayeks, die zum Teil in Lösungen erhalten wurden, welche denen der Technik nicht entsprechen, werde ich an geeigneter Stelle zurückkommen.

Der Zweck der nachfolgenden Arbeit ist, die Bedingungen, unter denen man technisch Ferricyankalium auf elektrolytischem Wege gewinnen kann, aufzuklären.

II. Experimentelles über das elektrochemische Verfahren zur Darstellung des Ferricyankaliums.

A. Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyanions.

1. Theoretisches.

Die Vorgänge, bei denen chemische Stoffe mit Hilfe der elektrolytischen Oxydation umgewandelt werden, können dreierlei Art sein: Bei der einen Art ist das Resultat der Reaktion lediglich eine Ladungsänderung von Ionen, und zwar bei der Oxydation von Kationen, z. B. beim Uebergang von Ferro- in Ferriionen, eine Vermehrung der positiven Ladungen, bei der Oxydation von Anionen, z. B. bei der Oxydation des Ferrocyanions zu Ferricyanion, eine Verringerung der negativen Ladungen des Ions. Es ändert sich hierbei also lediglich die Wertigkeit der reagierenden Ionen.

Eine zweite Möglichkeit der Oxydation von Anionen unter Ladungsänderung besteht darin, daß mehrere gleichartige Anionen unter Abgabe negativer Ladungen zu einem prozentisch ebenso zusammengesetzten Ion zusammentreten, dessen Atomzahl aber ein Vielfaches der Atomzahl des ursprünglichen Ions ist. Dieser Fall liegt vor bei der Bildung des Persulfations aus Sulfat.

Bei der dritten Art der elektrolytischen Oxydationsprozesse endlich wird die Zusammensetzung der Molekel so geändert, daß sich der Wasserstoffgehalt derselben vermindert bzw. der Sauerstoffgehalt erhöht. Ein Beispiel der letztgenannten Vorgänge liegt vor bei der Oxydation des Hydrochinons zu Chinon. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + O \rightarrow C_6H_4O_2 + H_2O.$$

Es wird bei den Reaktionen der letztgenannten Art also Sauerstoff verbraucht, der gemäß der Gleichung:

$$2OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O$$

anodisch gebildet wird.

Nach einer von M. Le Blanc vertretenen Anschauung kann man sich denken, daß Oxydationsvorgänge der ersten Art, die in einer Ladungsänderung der Ionen bestehen, ohne die Mitwirkung anodisch gebildeten Sauerstoffs verlaufen können. Bei der Oxydation des Ferrocyans z. B. kann die Reaktion so vor sich gehen, daß die auf der Anode vorhandenen positiven Ladungen direkt je eine negative Ladung des $FeCy_6''''$ neutralisieren, daß also der Oxydationsvorgang verläuft nach dem Schema:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''.$$

Gegen diese Formulierung derartiger Vorgänge ist von Nernst eingewandt worden, daß sie dem Faradayschen Gesetz widerspreche, indem sie den Uebertritt elektrischer Ladungen von der Elektrode in den Elektrolyten ohne gleichzeitigen Transport wägbarer Masse gestattet. Nernst schlug deshalb vor, auch bei den in einer Ladungsänderung von Ionen bestehenden Oxydationsvorgängen eine Mitwirkung des anodisch entladenen Sauerstoffs anzunehmen und auch hier zu formulieren:

$$2OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O$$
$$2FeCy_6'''' + O + H_2O \rightarrow 2FeCy_6''' + 2OH'.$$

Für die Nernstsche Auffassung sprach der Umstand, daß es gelang, nachzuweisen, daß in Lösungen von Oxydationsmitteln unangreifbare Elektroden sich mit Sauerstoff beladen [1]).

Einen Anhaltspunkt, welcher von den beiden Reaktionsmechanismen bei den nur mit einer Ladungsänderung verknüpften Oxydationsvorgängen der wahrscheinlichere ist, kann man, wie zuerst von F. Haber [2]) betont wurde, dadurch gewinnen, daß man die Geschwindigkeit untersucht, mit welcher solche Reaktionen verlaufen. Während ein ohne Vermittlung des Sauerstoffs sich vollziehender Oxydationsvorgang, da er nur in einer Ionenreaktion besteht, ohne Zweifel momentan verläuft, braucht ein Oxydationsvorgang, bei dem Sauerstoff die Umwandlung bewirkt, ebenso wie jeder rein chemische Oxydationsvorgang, Zeit.

---

[1]) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 396 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 193 (1900).

Um über die Geschwindigkeit elektrochemischer Oxydationen und Reduktionen Aufschluß zu erhalten, kann man nach dem Vorschlage von Haber und Ruß[1]) die Stromdichtepotentialkurve einer unangreifbaren Elektrode messen, welche in eine gemischte Lösung des betreffenden Oxydations- und Reduktionsmittels eintaucht. Hat man es mit einem momentan verlaufenden Vorgang zu tun, so wird die Stromdichtepotentialkurve sehr flach gegen die Abszissenachse der Stromstärke verlaufen, es wird also nur Konzentrationspolarisation an der Elektrode auftreten. Handelt es sich dagegen um eine mit begrenzter Geschwindigkeit stattfindende Reaktion, so erhält man eine Stromdichtepotentialkurve, die steil ansteigt, man beobachtet also außer der Konzentrationspolarisation noch eine chemische Polarisation, welche ein Ausdruck der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges ist.

Eine andere Methode zum Studium der Geschwindigkeit elektrolytischer Oxydations- oder Reduktionsvorgänge ist von Nernst und seinen Schülern ausgearbeitet[2]). Legt man an eine Zelle, deren Elektrolyt ein Reduktionsmittel ist, bei konstanter Rührgeschwindigkeit steigende Spannungen an, so wird dann, wenn die Anode ein Potential erreicht hat, welches die Oxydation des Reduktionsmittels gestattet, ein Strom die Zelle passieren, dessen Stärke mit steigender Spannung wächst. Erhöht man die Spannung jedoch über einen gewissen Betrag, so ändert sich die Stromstärke nicht mehr bei Aenderung der Spannung, was in der Stromspannungskurve dadurch zum Ausdruck kommt, daß dieselbe der Abszisse der Stromstärke parallel verläuft. Die Stärke dieses bei verschiedenen Spannungen konstanten Stromes, des „Grenzstromes“ nach E. Brunner, läßt sich nun in den Fällen, wo der den Stromdurchgang vermittelnde elektrolytische Vorgang mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft, aus den Diffusionsgrößen quantitativ berechnen, da sie ja lediglich durch die Geschwindigkeit definiert ist, mit welcher die zu oxydierenden Ionen an die Anode herandiffundieren. Ist dagegen die Geschwindigkeit des elektrolytischen Vorganges begrenzt, so kann man die Stärke des Grenzstromes aus den Diffusionsgrößen nicht mehr berechnen, da für sie auch die Reaktionsgeschwindigkeit des elektrolytischen Vorganges maßgebend ist.

---

[1]) Zeitschr f. physik. Chem. **47**, 257 (1904).

[2]) Vgl. z. B. B. Salomon, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 54 (1897), **25**, 365 (1898); Nernst und Merriam, Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 235 (1905); E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 1 (1907); F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 513 (1907).

Die Untersuchung einer großen Anzahl von Reduktions- und Oxydationsvorgängen von den hier geschilderten Gesichtspunkten aus hat nun ergeben, daß solche Reaktionen, die mit einer Aenderung des Wasserstoff- oder Sauerstoffgehaltes verknüpft sind, mit begrenzter Geschwindigkeit verlaufen. Man hat ferner gefunden, daß bei diesen Reaktionen, bei denen der in den Elektroden vorhandene Sauerstoff oder Wasserstoff das wirksame Agens ist, das Potential, bei dem der Vorgang verläuft, durch das verwendete Elektrodenmaterial bestimmt ist.

Bei den nur mit Ladungsänderung von Ionen verknüpften Oxydations- und Reduktionsvorgängen dagegen sind sowohl momentan verlaufende Reaktionen, wie solche, die mit begrenzter Geschwindigkeit verlaufen, festgestellt. Einige Beispiele seien hier angeführt: Der Vorgang

$$2\,J' + 2\,\oplus \rightarrow J_2$$

verläuft nach E. Brunner[1]) momentan und direkt ohne Vermittlung von Wasserstoff und Sauerstoff, ein Befund, der von Le Blanc[2]) bestätigt wurde. Vorgänge von begrenzter Geschwindigkeit, deren Potentialverlauf auch vom Elektrodenmaterial abhängt, liegen vor bei der Reduktion von Titani- zu Titanosulfatlösungen[3]), bei der Reduktion saurer Molybdänsäurelösungen[4]), sowie den Reaktionen Cero-Cerisulfat und Thallo-Thallinitrat[5]). Bei der Reduktion von Ferrisalzen fand Karaoglanoff[6]), daß dieselbe an Platin, Iridium und vergoldeten Elektroden nur Konzentrationspolarisation aufwies, doch wies er auf die Möglichkeit hin, daß die Reaktion eventuell mit begrenzter Geschwindigkeit verliefe. B. Diethelm und F. Foerster[7]) und später M. Le Blanc[8]) zeigten dagegen, daß bei diesem Vorgang auch chemische Polarisation auftritt, und daß er vom Elektrodenmaterial abhängig ist. Auch betreffs des Ueberganges Manganat-Permanganat sind die Resultate der verschiedenen Forscher widersprechend. Die Reduktion des Permanganats in saurer Lösung verläuft nach Nernst und Merriam[9]) mit unendlicher, nach Weigert[10]) mit begrenzter

[1]) l. c.
[2]) Abhandl. d. Bunsenges. Nr. 3 (1910).
[3]) B. Diethelm und F. Förster, Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 129 (1908).
[4]) Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 146, 174, 197 (1907).
[5]) M. Le Blanc, Abhandl. d. Bunsenges. Nr. 3 (1910).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 5 (1906).
[7]) l. c. S. 174.
[8]) l. c.
[9]) Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 235 (1905).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 521 (1907).

Geschwindigkeit. Die Oxydation alkalischer Manganatlösungen verläuft nach K. Brand und J. E. Ramsbottom[1]) am Nickel schneller als am Platin, wonach eine Mitwirkung des anodischen Sauerstoffs bei der Oxydation anzunehmen ist. Le Blanc[2]) dagegen, der diesen Vorgang an Platin- und Goldelektroden untersuchte, fand hier nur Konzentrationspolarisation.

Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyanions wurde teils in saurer, teils in alkalischer Lösung untersucht. E. Müller und M. Soller[3]) untersuchten den Vorgang in schwefelsaurer Lösung an Anoden aus Platin und Bleisuperoxyd und fanden einen starken Einfluß des Anodenmetalls auf das Potential der Elektrode. F. Weigert[4]) prüfte auch in saurer Lösung die Wirkung der Ferricyanwasserstoffsäure als Depolarisator nach der Grenzstrommethode, wobei dieselbe sich als sehr träger Depolarisator herausstellte. Dem entsprechend ergaben Polarisationsversuche von Le Blanc in saurer Ferrocyan-Ferricyanlösung ebenfalls hohe Polarisationen. Es erscheint zweifelhaft, ob diese in saurer Lösung von den verschiedenen Experimentatoren gewonnenen Resultate so aufzufassen sind, daß der Uebergang Ferrocyan-Ferricyan ein langsam verlaufender Vorgang ist. Es wurde nämlich von Müller und Soller gefunden, daß am Bleisuperoxyd, als die Elektrolyse bis zur Sauerstoffentwicklung fortgesetzt wurde, das Anodengas gleichzeitig erhebliche Mengen Stickstoff und etwas Cyan enthielt, während auf der Anode ein blauer Ueberzug auftrat. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Oxydation der Ferrocyanwasserstoffsäure in saurer Lösung zu einer Zertrümmerung des Ferricyanidkomplexes führt. Auch Le Blanc bemerkte bei seinen Polarisationsversuchen nach einiger Zeit das Auftreten einer blaugrünen Färbung der Lösung, welche also in Zersetzung überging. Von O. Hauser und E. Biesalsky wurde ganz neuerdings gezeigt[5]), daß diese blaugrüne Färbung saurer Ferricyankaliumlösungen durch kolloidal gelöstes Berlinerblau verursacht wird. Es ist hiernach möglich, daß die beobachteten starken Polarisationen auf anodischen Deckschichten von Berlinerblau oder ähnlichen Körpern beruhen.

Derartige, durch eine Zersetzung der Lösung verursachte Kompli-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **82**, 336 (1910).
[2]) l. c. S. 20.
[3]) Vgl. die Züricher Dissertation von M. Soller.
[4]) l. c. S. 532.
[5]) Ber. **45**, 3511 (1912).

kationen sind bei Polarisationsversuchen in alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösungen dagegen nicht zu befürchten, da erfahrungsgemäß die Kalisalze der Eisencyansäuren viel beständiger sind als die freien Säuren. Aber auch durch die Untersuchung der Polarisationen unangreifbarer Elektroden in alkalischen Lösungen ist bis jetzt über die Geschwindigkeit des Vorganges:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

noch nicht einwandfrei Klarheit geschaffen. Die bei der Elektrolyse alkalischer Ferrocyan-Ferricyanidlösungen an Anoden aus Platin, Silber und Gold auftretenden Polarisationsspannungen wurden von G. Just[1]) untersucht, mit dem Resultat, daß an Platinelektroden eine nur sehr geringe Polarisation auftritt. Erheblich war dagegen die Polarisation am Gold und noch stärker an Silberelektroden. Auf Grund dieses Befundes nahm Just an, daß die Oxydation des Ferrocyans ein langsam verlaufender Vorgang sei. Die geringe Polarisation am Platin, die früher schon Fredenhagen[2]) beobachtet hatte, führte Just auf eine katalytische Wirkung der Platinanode zurück, die auf der intermediären Bildung eines Platinoxydes beruhen sollte. Diese Annahme wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, daß ein blankes Platinblech, welches einige Minuten in konzentrierte Ferricyankaliumlösung getaucht wurde, nach sorgfältigem Abspülen imstande war, aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod auszuscheiden. In einer zweiten Arbeit wiederholten Just und Berezowski[3]) die Versuche an Platin- und Goldelektroden und führten noch Polarisationsmessungen an Chromelektroden aus. Dabei fanden sie die Chromelektrode stark polarisierbar und stellten außerdem fest, daß die Polarisierbarkeit von Gold und Platin von der Vorbehandlung der Elektrodenoberfläche abhängig ist. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen von Just wies M. Le Blanc[4]) nach, daß nicht nur an Platin-, sondern auch an Goldelektroden in alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen nur eine geringe Konzentrationspolarisation auftritt, daß also die elektrolytische Oxydation von Ferrocyankalium ein Vorgang ist, der praktisch mit unendlich großer Geschwindigkeit verläuft. Zwar fand auch Le Blanc die Silberelektrode stark polarisierbar, er nahm aber an, daß dies auf einer Veränderung der Elektrodenoberfläche beruhte.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 513 (1908).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 396 (1902).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 297 (1909).
[4]) l. c.

Die im folgenden Kapitel wiedergegebenen Versuche wurden unternommen, einmal, um die infolge der widersprechenden Ergebnisse von Just und Le Blanc noch bestehende Unklarheit über die Geschwindigkeit des Vorganges:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

zu beseitigen. Ferner sollte festgestellt werden, welche Anodenmetalle sich für die später vorzunehmenden Ausbeuteversuche bei der präparativen Darstellung des Ferricyankaliums besonders eigneten. Zu diesem Zwecke wurden anodische Stromdichtepotentialkurven verschiedener Metalle in neutralen und alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösungen aufgenommen. Auf Versuche in saurer Lösung wurde aus den oben erörterten Gründen verzichtet.

2. Die Versuchsanordnung für die Messung der Stromdichte-potentialkurven.

Zur Ausführung der Versuche wurde eine rechteckige Glaszelle von 400 ccm Inhalt benutzt. Als Anoden dienten rechteckige Metallbleche von den Dimensionen 2,5 . 4 cm, als Kathode ein Blech gleicher Größe aus Nickel oder Platin. Die zu den Versuchen verwandten Lösungen wurden durch Zusammenmischen abgemessener Mengen einer $^1/_2$ molaren Ferrocyankaliumlösung mit abgemessenen Mengen einer $^1/_2$ molaren Ferricyankaliumlösung erhalten. Die Lösung, deren Volumen immer 300 bis 350 ccm betrug, wurde während des Versuches durch einen mit Elektromotor getriebenen Glasrührer kräftig und mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit durchgerührt. Die Konzentration der Lösung änderte sich während des Versuches so gut wie gar nicht, da anodische Oxydation und kathodische Reduktion sich in der Regel ausglichen. Die Elektroden waren so angebracht, daß sie sich in der Mitte zweier gegenüberliegenden Seiten der rechteckigen Zelle befanden, und daß sie an der Glaswand dicht anlagen. Die Anodenpotentiale wurden gegen die Normalkalomelelektrode gemessen, deren Potential nach Auerbach[1]) zu $\varepsilon_h = + 0{,}286$ Volt bei 18° gesetzt wurde und zwar wurden die Potentiale positiv bezeichnet, bei denen die Elektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode positiv geladen war. Zwischen Normalelektrode und Elektrolyten wurde als Pufferlösung gesättigte Chlorkaliumlösung geschaltet, in welche einerseits der Heber der Normalelektrode, anderseits ein mit dem Elektro-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 13 (1912).

lyten der Zelle gefüllter Heber eintauchte. Sämtliche Hebermündungen waren kapillar ausgezogen und mit Filtrierpapierpfropfen verschlossen. Das in die Zelle eintauchende Ende des Heberrohres war am unteren Ende rechtwinklig umgebogen und fest auf die Mitte der Anode gepreßt, so daß diese sich der Zellwand dicht anschmiegte. Die Messungen wurden ausgeführt nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode in der Ostwaldschen Anordnung; als Nullinstrument diente das Kapillarelektrometer; die Messungen waren auf $\pm$ 0,001 Volt genau. Während der Versuche befand sich die Zelle in einem Wasserbade, dessen Temperatur 18 $\pm$ 2° C. betrug.

3. Das Verhalten der Metalle als Anode in neutraler Ferrocyan-Ferricyankalilösung.

Es wurden zunächst die Stromdichtepotentialkurven an einer Gold- und einer Platinelektrode in einer Lösung, bestehend aus 750 ccm $^1/_2$ molarer Ferricyankaliumlösung gemischt mit 250 ccm $^1/_2$ molarer Ferrocyankaliumlösung, gemessen. Da sämtliche in diesem Abschnitt mitgeteilten Messungen in Lösungen ausgeführt wurden, deren Gesamtgehalt an Eisencyan, also an Ferrosalz + Ferrisalz, $^1/_2$ Molekel pro Liter betrug, so ist bei den einzelnen Messungen nur das Verhältnis der Menge Ferrisalz zur Menge Ferrosalz angegeben. So lag z. B. bei Versuch 1a und 1b eine Lösung von der Konzentration $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ vor. Tabelle 1 enthält die Versuche an Platin und an Gold. Die zweite Kolumne der Tabelle gibt die gegen die Normalelektrode gemessene EMK, die dritte Kolumne die ε_h-Werte. Die Konstanz des Potentials nach Einschalten einer bestimmten Stromstärke trat sehr schnell ein und wurde außerdem in Versuch 1a durch Kontrolle der Potentiale bei abnehmender Stromdichte geprüft.

Die am Anfang der beiden Messungsreihen verzeichneten Ruhepotentiale differieren für die beiden Metalle um 4 Millivolt. Dieser Unterschied ist lediglich auf die Temperaturdifferenz zwischen beiden Versuchen zurückzuführen. Unter gleichen Bedingungen wurde, wie aus den weiteren Messungen hervorgehen wird, natürlich an unangreifbaren Elektroden immer dasselbe Gleichgewichtspotential beobachtet. Da es jedoch nicht Aufgabe der Versuche war, die Gleichgewichtspotentiale der Ferrocyan-Ferricyanelektrode, die durch die

Arbeiten von K. Schaum[1]) und C. Fredenhagen[2]) bereits bekannt sind, genau zu messen, so wurde auf die Reproduzierbarkeit der Gleichgewichtspotentiale kein besonderer Wert gelegt, sondern vor allem darauf geachtet, daß während jedes einzelnen Versuches die Temperatur genau konstant blieb. Aus Versuch 1a und 1b geht hervor, daß in neutraler Lösung an Gold und Platin nur Konzentrationspolarisation auftritt.

Tabelle 1.

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$.

Versuch 1a	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
Anode: glattes Platin	0,000	0,245	+ 0,531	--
	0,002	0,248	0,534	3
	0,004	0,249	0,535	4
Temperatur: 16° C.	0,006	0,251	0,537	6
	0,008	0,252	0,538	7
	0,010	0,254	0,540	9
	0,0125	0,255	0,541	10
	0,015	0,258	0,544	13
	0,0175	0,261	0,547	16
	0,020	0,264	0,550	19
	0,015	0,258	0,544	13
	0,010	0,254	0,540	9
	0,006	0,251	0,537	6
	0,000	0,245	0,531	—
Versuch 1b	0,000	0,241	+ 0,527	—
	0,002	0,242	0,528	1
Anode: Feingold	0,004	0,242	0,528	1
	0,006	0,242	0,528	1
	0,008	0,244	0,530	3
Temperatur: 19° C.	0,010	0,245	0,531	4
	0,0125	0,247	0,533	6
	0,015	0,249	0,535	8
	0,0175	0,252	0,538	11
	0,020	0,255	0,541	14

Anders verhalten sich, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, Eisen, Nickel und Kobalt. Diese Metalle besitzen im stromlosen Zustand

[1]) K. Schaum, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 315 (1899); K. Schaum und R. v. d. Linde, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 406 (1903).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 396 (1902).

ein Potential gegen neutrale Ferrocyan-Ferricyanlösung, welches unedler ist als das Oxydationspotential der Lösung, das in diesem Falle, an einer Platinelektrode gemessen, $\varepsilon_h = + 0{,}473$ Volt beträgt. Infolgedessen senden Anoden aus Eisen, Nickel und Kobalt in neutralem Elektrolyten bei Stromdurchgang zunächst Kationen in Lösung, welche mit den Anionen des Elektrolyten zu unlöslichen Ferrocyanidnieder-

Tabelle 2.

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$. Temperatur 18° C.

Versuch 2a	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
Anode: Nickel	0,000	0,137	+ 0,423	—
	0,002	0,224	0,510	87
	0,004	0,275	0,561	138
	0,006	0,314	0,600	177
	0,008	0,338	0,624	201
	0,010	0,362	0,648	225
	0,0125	0,391	0,677	254
	0,015	0,418	0,704	281
Versuch 2b	0,000	0,173	+ 0,459	—
	0,002	0,232	0,518	59
Anode: Eisen	0,004	0,290	0,576	117
	0,006	0,332	0,618	159
	0,008	0,363	0,649	190
	0,010	0,390	0,676	217
	0,0125	0,423	0,709	250
	0,015	0,459	0,745	286
	0,0175	0,495	0,781	322
	0,025	0,550	0,836	377
Versuch 2c	0,000	— 0,155	+ 0,131	—
	0,002	+ 0,102	0,388	257
Anode: Kobalt	0,004	0,367	0,653	522
	0,006	0,611	0,897	766
	0,008	0,794	0,080	949

schlägen zusammentreten. Diese Niederschläge treten an den Elektroden schon im stromlosen Zustand auf, und zwar bemerkte man beim Nickel einen grünlich-weißen Niederschlag von Ferrocyannickel, auf dem Eisen einen Niederschlag von Berliner- oder Turnbullsblau und auf dem Kobalt einen sehr dichten Ueberzug von dunkelgrünem Ferrocyankobalt.

Die Anoden aus Eisen, Nickel und Kobalt zeigen nach Tabelle 2 im stromlosen Zustand voneinander verschiedene Potentiale, die unedler sind als das Oxydationspotential des Elektrolyten. Infolge der auf ihnen gebildeten Deckschicht ihrer Ferrocyanide trat an ihnen bei Stromdurchgang kräftige Polarisation ein, die am Kobalt, welches den dichtesten Niederschlag trug, am größten war. Die in Tabelle 2 angegebenen Potentiale enthalten übrigens keine bis zur Konstanz beobachteten Endwerte, sondern die Zahlen sind so gewonnen, daß jedesmal 5 Minuten nach Einstellen einer bestimmten Stromdichte die Messung ausgeführt wurde, da es von vornherein zweifelhaft erschien, ob sich überhaupt ein konstanter Endwert des Potentials einstellte, da die Niederschlagsschicht auf der Elektrode dauernd zunahm und gleichzeitig sich deren Oberfläche dauernd änderte. Ebenso wie Eisen, Nickel und Kobalt verhielten sich Elektroden aus Silber und Kupfer.

4. Das anodische Verhalten der Metalle in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung.

Bei der elektrolytischen Darstellung des Ferricyankaliums wird, wie sich aus der Reaktionsgleichung:

$$2K_4FeCy_6 + O + H_2O = 2K_3FeCy_6 + 2KOH$$

ergibt, der Elektrolyt im Laufe der Oxydation alkalisch. Es erschien deshalb zweckmäßig, vor allem das Verhalten der Metalle in alkalischer Lösung zu studieren. In diesen Lösungen werden die anodisch in Lösung gehenden Metallkationen vorwiegend Hydroxydniederschläge bilden und auch Ferrocyaniddeckschichten, falls sie auftreten, durch das Alkali zerlegt werden, indem z. B. das Nickelferrocyanid nach folgendem Schema zerfällt:

$$Ni_2FeCy_6 + 4KOH = K_4FeCy_6 + 2Ni(OH)_2.$$

Die Untersuchung alkalischer Lösungen gab außerdem Gelegenheit, die Ergebnisse der Untersuchungen von Just und Le Blanc zu prüfen und zu erweitern.

α) Das Verhalten von Gold und Platin.

a) Die Stromdichtepotentialkurven bei verschiedener Temperatur und verschiedener Alkalikonzentration.

Tabelle 3 enthält die bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommenen Stromdichtepotentialkurven von Gold- und Platinanoden in einer Lösung

von gleicher Ferrocyan-Ferricyankonzentration, wie bei Versuch 1 verwandt war. Die Lösung war außerdem an Kalihydrat 0,1-n.

Tabelle 3.

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 0,1 n-KOH. Temperatur 18° C.

Versuch 3a	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
Anode: Feingold	0,00	0,240	+ 0,526	—
	0,002	0,241	0,527	1
	0,004	0,242	0,528	2
	0,006	0,243	0,529	3
	0,008	0,244	0,530	4
	0,010	0,245	0,531	5
	0,0125	0,247	0,533	7
	0,015	0,249	0,535	9
	0,0175	0,252	0,538	12
	0,020	0,255	0,541	15
Versuch 3b	0,000	0,240	+ 0,526	—
	0,002	0,241	0,527	1
Anode: glattes Platin	0,004	0,242	0,528	2
	0,006	0,243	0,529	3
	0,008	0,244	0,530	4
	0,010	0,245	0,531	5
	0,0125	0,247	0,533	7
	0,015	0,249	0,535	9
	0,0175	0,251	0,537	11
	0,020	0,254	0,540	14

Die geringe Polarisierbarkeit, die an Gold und Platin in neutraler Lösung beobachtet war, tritt also auch in alkalischer Lösung auf. Durch diesen Befund werden die Resultate Le Blancs bestätigt. Die starke Polarisierbarkeit, die Just an Goldelektroden beobachtet hatte, trat auch bei meinem Versuch am Gold einige Male auf. Dieselbe beruhte offenbar auf einer dem Auge allerdings unsichtbaren Veränderung der Elektrodenoberfläche, welche durch kurze kathodische Polarisierung der Elektrode beseitigt werden konnte.

Es wurde ferner der Einfluß der Temperatur auf die Polarisierbarkeit von Gold- und Platinelektroden untersucht. Man kann von vornherein erwarten, daß Erniedrigung der Elektrolyttemperatur die Polarisation steigert, Temperaturerhöhung dieselbe noch weiter ver-

ringert. Die in Tabelle 4 verzeichneten, am Gold gemessenen Potentiale bestätigen diese Erwartung.

Nach den Resultaten der Tabelle 4 sind die in Fig. 1 (S. 186) abgebildeten Stromdichtepotentialkurven konstruiert, indem die Polari-

Tabelle 4.

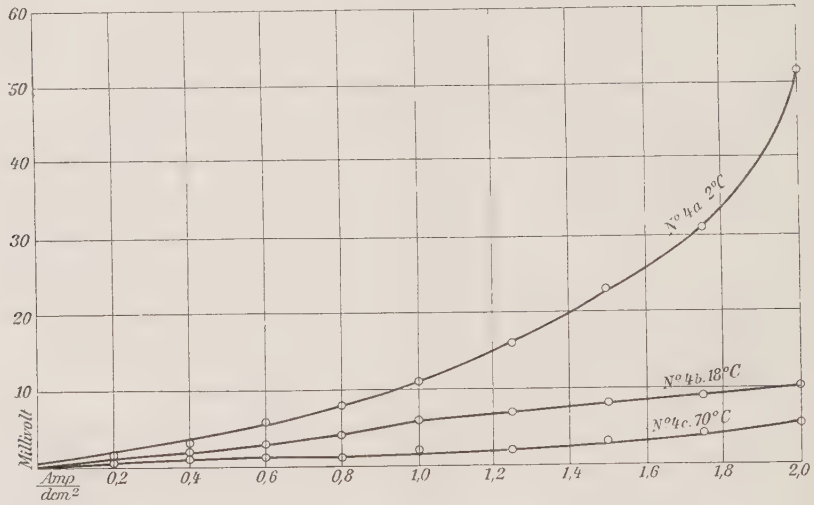
Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 0,5 n-KOH.

Versuch 4a	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
Anode: Feingold	0,000	0,266	+ 0,552	—
	0,002	0,267	0,553	1
	0,004	0,269	0,555	3
Temperatur: 2° C.	0,006	0,272	0,558	6
	0,008	0,274	0,560	8
	0,010	0,277	0,563	11
	0,0125	0,282	0,568	16
	0,015	0,289	0,575	23
	0,0175	0,297	0,583	31
	0,020	0,317	0,603	51
Versuch 4b	0,000	0,249	+ 0,535	—
	0,002	0,250	0,536	1
Anode: Feingold	0,004	0,251	0,537	2
	0,006	0,252	0,538	3
	0,008	0,253	0,539	4
Temperatur: 18° C.	0,010	0,255	0,541	6
	0,0125	0,256	0,542	7
	0,015	0,257	0,543	8
	0,0175	0,258	0,544	9
	0,020	0,259	0,545	10
Versuch 4c	0,000	0,163	+ 0,449	—
	0,002	0,163	0,449	—
Anode: Feingold	0,004	0,164	0,450	1
	0,006	0,164	0,450	1
	0,008	0,164	0,450	1
Temperatur: 70° C.	0,010	0,165	0,451	2
	0,0125	0,165	0,451	2
	0,015	0,166	0,452	3
	0,0175	0,167	0,453	4
	0,020	0,168	0,454	5

sationen in Millivolt als Ordinaten, die Stromdichten in Amp./qdcm als Abszissen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eingetragen wurden. Die Polarisation bei 70° ist etwa halb so groß wie die bei

18 ° C. Die Stromdichtepotentialkurven bei 18 und 70 ° verlaufen geradlinig, die Kurve für die Temperatur von 2 ° biegt bei der Stromdichte 1,2 Amp./qdcm nach oben ab und steigt stark an. Bei einer

Fig. 1.



Stromdichte von 2 Amp./qdcm schwankte bei 2 ° C. das Potential bereits sehr stark, man befand sich also schon im Gebiet des Grenzstromes.

β) Das Verhalten von Eisen, Nickel und Kobalt.

a) Die Stromdichtepotentialkurven dieser Metalle in 0,1-n alkalischer Lösung.

Da v. Hayek[1]) gezeigt hat, daß die Oxydation des Ferrocyankaliums in alkalischer Lösung am Nickel glatt verläuft, und da ferner bekannt ist, daß Alkali einen stark passivierenden Einfluß auf die Eisenmetalle ausübt, war vorauszusehen, daß die teilweise anodische Löslichkeit, die an diesen Metallen in neutraler Lösung bei Versuch 2 beobachtet war, in alkalischer Lösung einer vollkommenen anodischen Unlöslichkeit Platz machen würde. Daß dies in der Tat der Fall ist, ergibt sich aus Tabelle 5.

Aus den drei Versuchsreihen der Tabelle 5 ist zunächst zu entnehmen, daß an Anoden aus Kobalt, Eisen und Nickel in 0,1-n alka-

[1]) l. c.

lischer Ferrocyan-Ferricyanlösung bei Stromlosigkeit sich das Oxydationspotential der jeweilig benutzten Lösung einstellt. Dieses beträgt nach Versuch 3 in einer Lösung der Konzentration $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 0,1-n KOH an Gold und Platin $\varepsilon_h = +0{,}526$ Volt. Es wurde ferner an einer Platinelektrode für die Lösung der

Tabelle 5.

Elektrolyt: { bei Versuch 5a u. 5b $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 0,1 n-KOH.
bei Versuch 5c $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,1 n-KOH.

Temperatur: 18° C.

Versuch 5a	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
Anode: Kobalt	0,000	0,239	+0,525	—
	0,002	0,240	0,526	1
	0,004	0,242	0,528	3
	0,006	0,244	0,530	5
	0,008	0,245	0,531	6
	0,010	0,247	0,533	8
	0,0125	0,250	0,536	11
	0,015	0,252	0,538	13
	0,018	0,255	0,541	16
	0,020	0,258	0,544	19
Versuch 5b	0,000	0,240	+0,526	—
	0,002	0,420	0,706	180
Anode:	0,004	0,471	0,757	231
Eisen	0,006	0,501	0,787	261
	0,008	0,525	0,811	285
	0,010	0,543	0,829	303
	0,0125	0,559	0,845	319
	0,015	0,574	0,860	334
	0,0175	0,586	0,872	346
	0,020	0,597	0,883	357
Versuch 5c	0,000	0,189	+0,475	—
	0,002	0,190	0,476	1
Anode:	0,004	0,191	0,477	2
Nickel	0,006	0,193	0,479	4
	0,008	0,196	0,482	7
	0,010	0,197	0,483	8
	0,013	0,199	0,485	10
	0,016	0,200	0,486	11
	0,020	0,201	0,487	12

Konzentration $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,1-n KOH bestimmt zu $\varepsilon_h = + 0{,}475$ Volt. Des weiteren zeigt sich aber, daß die Elektroden aus Nickel und Kobalt bis auf eine geringe Konzentrationspolarisation ebenso wie Gold und Platin anodisch nicht polarisierbar sind, während die Eisenelektrode auch jetzt noch eine sehr starke Polarisierbarkeit aufweist. Nach dem Versuch sah die Eisenelektrode vollkommen blank aus. Es bestand also die Frage: beruht die starke anodische Polarisierbarkeit der Eisenelektrode in alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung darauf, daß der Vorgang $FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$ mit begrenzter Geschwindigkeit verläuft. oder ist dieselbe veranlaßt durch eine auf der Elektrode vorhandene, dem Auge unsichtbare Deckschicht? Für das Vorhandensein einer Deckschicht auf der Eisenelektrode sprach schon der Umstand, daß sich bei Versuch 5b nach dem Einschalten einer bestimmten Stromstärke nicht alsbald ein konstanter Wert des Anodenpotentials einstellte, sondern daß dieses mit der Zeit allmählich anstieg. Die in Tabelle 5 angegebenen Werte wurden jedesmal fünf Minuten nach Einschalten einer bestimmten Stromdichte gemessen. Die zeitliche Veränderung des Potentials der Eisenanode bei Stromdurchgang wurde in einer 0,1-n alkalischen Lösung vom Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ bestimmt (siehe Tabelle 6).

Die starke Abhängigkeit des bei einer bestimmten Stromdichte gemessenen Anodenpotentials von der Dauer der Polarisierung tritt klar zutage. Bei einer Stromdichte von 0,002 Amp./qcm stieg in 265 Minuten das Anodenpotential von $\varepsilon_h = 0{,}562$ bis $\varepsilon_h = 0{,}606$ Volt, ohne einen konstanten Wert anzunehmen. Ferner waren die Potentiale bei abnehmender Stromdichte höher als bei zunehmender. Besonders auffallend war dies bei der Stromdichte 0,002 Amp./qcm. Hier lag bei zunehmender Stromdichte das Potential bei $\varepsilon_h = 0{,}606$ Volt, bei abnehmender Stromdichte dagegen bei $\varepsilon_h = 0{,}637$ Volt. Der dauernde Anstieg des Potentials bei ein und derselben Stromdichte und die Erscheinung, daß, wenn man nach erfolgter starker Polarisierung diese schwächt, edlere Potentiale gefunden werden, als bei gleicher Stromdichte vorher, sind für solche Elektroden charakteristisch, welche anodisch löslich sind und sich durch Deckschichten passivieren. Die Ergebnisse von Versuch 6 machen es also wahrscheinlich, daß auf der Eisenelektrode eine Deckschicht vorhanden war, die sich bei Stromdurchgang allmählich verstärkte. Eine Deckschicht auf der

Eisenelektrode kann nur dadurch zustande kommen, daß kleine Mengen Ferroionen zunächst in Lösung gehen und der aus diesen gebildete Hydroxydniederschlag die Elektrode überzieht. Es lag nun zunächst

Tabelle 6. (Versuch 6.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,1 n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	Zeit in Minuten	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	5	0,186	+ 0,472	—
0,002	1	0,276	0,562	90
0,002	5	0,277	0,563	91
0,002	10	0,278	0,564	92
0,002	20	0,282	0,568	96
0,002	30	0,285	0,571	99
0,002	40	0,286	0,572	100
0,002	50	0,287	0,573	101
0,002	80	0,296	0,582	110
0,002	110	0,302	0,588	116
0,002	130	0,304	0,590	118
0,002	265	0,320	0,606	134
0,004	5	0,408	0,694	222
0,006	5	0,440	0,726	254
0,010	5	0,481	0,767	295
0,015	5	0,510	0,796	324
0,020	5	0,529	0,815	343
0,015	5	0,511	0,797	325
0,010	5	0,485	0,771	299
0,006	5	0,446	0,732	260
0,002	5	0,351	0,637	165
0,000	5	0,186	0,472	—

die Aufgabe vor, das Vorhandensein einer Deckschicht auf der Eisenanode durch weitere Versuche zu beweisen. Zu diesem Zwecke konnte man einerseits durch Steigerung des Alkaligehaltes des Elektrolyten die Passivität der Eisenanode so weit zu erhöhen suchen, daß eine merkliche Aussendung von Ferroionen aus ihr und damit die Deckschichtenbildung unterblieb. Man konnte ferner versuchen, durch Herabsetzen des Alkaligehaltes des Elektrolyten die Aktivität der Elektrode zu erhöhen, und damit die Deckschicht so weit zu verstärken, daß sie dem Auge sichtbar wurde. Schließlich war es auch wahrscheinlich, daß die Temperatur ebenfalls Einfluß auf die Passivität der Eisenelektrode haben würde.

b) Einfluß des Alkaligehaltes und der Temperatur des Elektrolyten auf die Polarisierbarkeit der Eisenelektrode.

Um zunächst zu ermitteln, bei welchen Alkalikonzentrationen eine dem Auge sichtbare Deckschicht auf der Eisenelektrode auftritt, wurden die Stromdichtepotentialkurven in 0,002 und 0,01-n alkalischen Ferricyan-Ferrocyanlösungen gemessen. (Siehe Tabelle 7 und 8.)

Tabelle 7. (Versuch 7.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,002 n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	Das Potential stieg in 12 Stunden nach dem Eintauchen der Elektrode von $\varepsilon_h = +0{,}439$ Volt bis auf $\varepsilon_h = +0{,}449$ Volt, während gleichzeitig die Elektrode sich mit einer dünnen Schicht von Berlinerblau bedeckte		
0,002	0,265	+0,551	102
0,004	0,326	0,612	163
0,006	0,350	0,637	188
0,008	0,375	0,661	212
0,010	0,395	0,681	232
0,0125	0,416	0,702	253
0,015	0,435	0,721	272
0,0175	0,456	0,742	293
0,020	0,475	0,761	312

Der Versuch 8 ist für die Aufklärung der Verhältnisse besonders instruktiv. Die im stromlosen Zustande anfangs lösliche Elektrode wird bei längerem Verweilen im Elektrolyten so weit passiv, daß sie das Oxydationspotential der Ferrocyan-Ferricyanlösung zeigt. Der Hauch von Berlinerblau, der sich zu Beginn auf der Elektrode niedergeschlagen hatte, wird durch das Alkali des Elektrolyten zersetzt, das hierbei auf der Elektrode abgeschiedene Eisenoxyd ist nur an einigen Stellen sichtbar, im übrigen ist die Elektrodenoberfläche blank. Diese nur an wenigen Stellen sichtbare Oxydhaut genügte jedoch, um eine sehr starke Polarisation an der Elektrode zu verursachen. In der 0,002-n alkalischen Lösung von Versuch 7 dagegen

hatte die Eisenelektrode im stromlosen Zustande auch nach 12 Stunden noch nicht das Potential der Ferrocyan-Ferricyanlösung, sie war also

Tabelle 8. (Versuch 8.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,01 n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	Das Potential stieg in ½ Stunde von $\varepsilon_h = +0{,}463$ Volt bis $\varepsilon_h = 0{,}474$ Volt, während gleichzeitig die Elektrode sich mit einer sehr dünnen Schicht von Berlinerblau überzog, welche allmählich durch Alkali unter Zurücklassung einer nur an wenigen Stellen sichtbaren Oxydhaut zersetzt wurde		
0,002	0,407	+ 0,693	219
0,004	0,497	0,783	309
0,006	0,541	0,827	353
0,008	0,578	0,864	390
0,010	0,598	0,884	410
0,0125	0,619	0,905	431
0,015	0,639	0,925	451
0,0175	0,648	0,934	460
0,020	0,662	0,948	471

Tabelle 9. (Versuch 9.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 0,5 n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 17° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,248	+ 0,534	—
0,002	0,388	0,674	140
0,004	0,420	0,706	172
0,006	0,444	0,730	196
0,008	0,463	0,749	215
0,010	0,475	0,761	227
0,0125	0,488	0,774	240
0,015	0,498	0,784	250
0,0175	0,508	0,794	260
0.020	0,519	0,805	271

noch schwach löslich, ihre Polarisierbarkeit war annähernd dieselbe wie in neutraler Lösung.

Es blieb nun weiterhin zu untersuchen, inwieweit Steigerung des Alkaligehaltes des Elektrolyten die Polarisierbarkeit der Eisenelektrode

Tabelle 10. (Versuch 10.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 2 n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,272	+ 0,558	—
0,002	0,351	0,637	79
0,004	0,386	0,672	114
0,006	0,406	0,692	134
0,008	0,421	0,707	149
0,010	0,434	0,720	162
0,0125	0,450	0,736	178
0,015	0,463	0,749	191
0,0175	0,478	0,764	206
0,020	0,504	0,790	232

Tabelle 11. (Versuch 11.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in 0,5 n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 70° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,158	+ 0,444	—
0,002	0,250	0,536	92
0,004	0,291	0,577	133
0,006	0,316	0,602	158
0,008	0,327	0,613	169
0,010	0,335	0,621	177
0,0125	0,346	0,632	188
0,015	0,358	0,644	200
0,018	0,369	0,655	211
0,020	0,378	0,664	220

mindert. Zwei derartige Versuche sind in Tabelle 9 und 10 wiedergegeben.

Wie aus den Versuchen 7, 8, 5b, 9 und 10 hervorgeht, steigt die Polarisierbarkeit der Elektrode bei Erhöhung des Alkaligehaltes des Elektrolyten von 0,002-n auf 0,01-n zunächst an, während weitere Erhöhung des Alkaligehaltes im Elektrolyten eine wesentliche Verminderung der Polarisierbarkeit der Eisenelektrode zur Folge hat. Bei einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm betrug die Polarisation in der 0,01-n alkalischen Lösung 471 Millivolt (Tabelle 8), in der

Tabelle 12. (Versuch 12.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in n-KOH.

Anode: Eisen. Temperatur: 95° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,188	+0,474	—
0,002	0,205	0,491	17
0,004	0,223	0,509	35
0,006	0,238	0,524	50
0,008	0,252	0,538	64
0,010	0,267	0,553	79
0,0125	0,281	0,567	93
0,015	0,292	0,578	104
0,0175	0,302	0,588	114
0,020	0,309	0,595	121

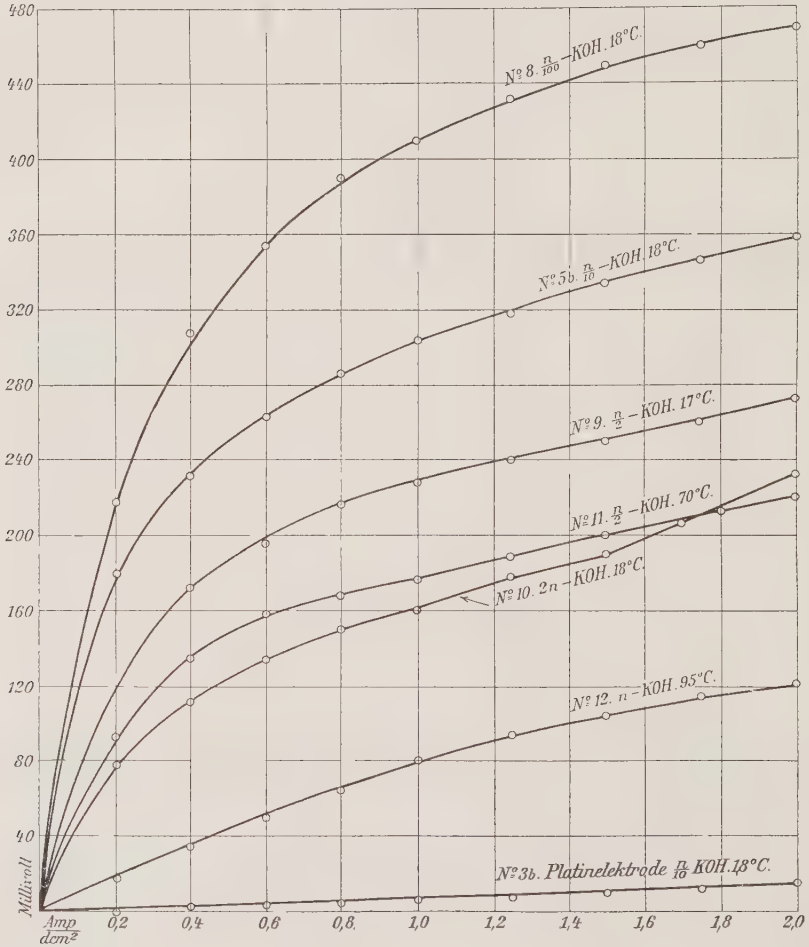
0,1-n alkalischen Lösung 375 Millivolt (Tabelle 5b), in der 0,5-n alkalischen Lösung 271 Millivolt (Tabelle 9) und in der 2-n alkalischen Lösung 232 Millivolt (Tabelle 10).

In ähnlicher Weise, wie Erhöhung der Alkalikonzentration des Elektrolyten, vermindert auch Temperaturerhöhung die Polarisierbarkeit der Eisenelektrode. Dies ist aus den Tabellen 11 und 12 zu ersehen.

Während das Potential der Eisenelektrode in der 0,5-n alkalischen Lösung bei 17° und bei der Stromdichte 0,02 Amp./qcm 271 Millivolt (Versuch 9) über dem Oxydationspotential der Lösung lag, betrug diese Differenz bei 70° nur 220 Millivolt (Versuch 11). Bei 95° wies die Elektrode in normal alkalischer Lösung nur eine Polari-

sation von 121 Millivolt (Versuch 12) auf, bei 18° dagegen in 2-n alkalischer Lösung eine solche von 232 Millivolt. Sämtliche in alkalischen Lösungen gewonnenen Resultate sind in Fig. 2 nochmals graphisch dargestellt; die den Kurven beigeschriebenen Nummern bedeuten die Versuchsnummern, gleichzeitig ist der Alkaligehalt des be-

Fig. 2.



treffenden Elektrolyten angegeben. Um einen Vergleich mit dem Verhalten nichtpolarisierbarer Elektroden zu haben, ist außerdem die Stromdichtepotentialkurve des glatten Platins in 0,1-n alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung nach Versuch 3b in die Figur eingetragen.

Wenngleich es gelungen war, die Polarisierbarkeit der Eisen-

elektrode durch Erhöhung der Temperatur und des Alkaligehaltes des Elektrolyten auf 1/4 ihrer Stärke (von 471 auf 121 Millivolt bei 0,02 Amp./qcm) herunterzudrücken, so betrug doch ihr niedrigster Wert immer noch das Neunfache des an der Platinelektrode gemessenen Wertes. Immerhin dürfte der die Polarisation mindernde Einfluß einer hohen Alkalikonzentration des Elektrolyten ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Deckschicht auf der Eisenelektrode sein.

Bei den in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur ausgeführten Versuchen zersetzte sich die Ferrocyan-Ferricyankalilösung unter Ausscheidung kleiner Mengen Eisenoxyd, welches zum Teil in Flocken im Elektrolyten herumschwamm, zum Teil sich als Niederschlag auf Anode und Kathode absetzte. Durch diesen Oxydniederschlag erschien vielleicht die Polarisierbarkeit der Anode größer, als sie auf Grund des eigenen Verhaltens der Anode sein müßte, da dadurch der durch die von der Anode entsandten Ferroionen erzeugte Hydroxydniederschlag noch verstärkt wurde. Daß in der Tat derartige infolge der Zersetzung der Lösungen auf der Anode auftretenden Eisenoxydniederschläge hemmend auf den Vorgang

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

wirken, konnte in den später zu besprechenden Ausbeutebestimmungen klar erwiesen werden.

c) Das Verhalten von Nickel und Kobalt und der Einfluß einer Deckschicht auf ihre Polarisierbarkeit.

In analoger Weise wie am Eisen wurden Stromdichtepotentialkurven in schwach alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösungen an Nickel und Kobalt aufgenommen, um zu ermitteln, ob sich auch an diesen Metallen Deckschichten erzeugen ließen, die die Polarisation erhöhten (siehe Versuch 13 und 14).

Bei den Versuchen 13b und 14b waren die Kobalt- und Nickelelektroden mit Spuren von Niederschlägen ihrer Ferrocyanide bedeckt. Vergleicht man die Versuche 5c, 13a und 13b, sowie 5a, 14a und 14b miteinander, so stellt sich heraus, daß die Polarisierbarkeit der Elektroden aus Nickel und Kobalt mit sinkendem Alkaligehalt zwar wenig, aber doch merkbar zunimmt. Während bei beiden Elektrodenmetallen beim Uebergang von 0,1-n zu 0,01-n alkalischen Elektrolyten die Polarisierbarkeit der Elektroden ungefähr dieselbe blieb, wurde sie beim Uebergang aus der 0,01-n zur 0,001-n

alkalischen Lösung ungefähr doppelt so groß, indem sie bei Nickelelektroden bei einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm von 14 auf 30 Millivolt, an Kobaltelektroden bei gleicher Stromdichte von 17 auf 30 Millivolt stieg. Jedoch hatte sich bei diesen Versuchen auf den Elektroden offenbar keine zusammenhängende Oxydschicht ausbilden können, da die primär gebildeten Ferrocyanidniederschläge nur an wenigen Stellen der Elektrode aufgetreten waren.

Tabelle 13.

Elektrolyt: bei Versuch 13a $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,01 n-KOH.
bei Versuch 13b $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,001 n-KOH.

Anode: Nickel. Temperatur: 18° C.

Versuch 13a	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
	0,000	0,184	+ 0,470	—
	0,002	0,186	0,472	2
	0,004	0,188	0,474	4
	0,006	0,190	0,476	6
	0,008	0,191	0,477	7
	0,010	0,192	0,478	8
	0,0125	0,194	0,480	10
	0,015	0,195	0,481	11
	0,0175	0,197	0,483	13
	0,020	0,198	0,484	14
Versuch 13b	0,000	0,188	+ 0,474	—
	0,002	0,192	0,478	4
	0,004	0,198	0,484	10
	0,006	0,202	0,488	14
	0,008	0,204	0,490	16
	0,010	0,206	0,492	18
	0,0125	0,209	0,495	21
	0,015	0,212	0,498	24
	0,0175	0,215	0,501	27
	0,020	0,218	0,504	30

Da es nicht gelungen war, nur durch die Herabsetzung des Alkaligehaltes der Ferrocyan-Ferricyanlösungen auf Elektroden aus Nickel und Kobalt genügend dichte Oxydniederschläge zu erzeugen, um die gleichen Verzögerungserscheinungen bei der Oxydation des

$FeCy_6''''$-Ions hervorzurufen wie an Eisenelektroden, lag der Gedanke nahe, auf den Elektroden zunächst Ferrocyanidniederschläge durch anodische Polarisierung in neutralen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen abzuscheiden und diese Niederschläge dann durch Versetzen des neutralen Elektrolyten mit Alkali in passivierende Oxydschichten zu verwandeln. Dabei war zu erwarten, daß solche Versuche besser an Kobalt als an Nickel gelingen würden, da dieses, wie schon aus der

Tabelle 14.

Elektrolyt: bei Versuch 14a $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,011 n-KOH.
bei Versuch 14b $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,001 n-KOH.

Anode: Kobalt. Temperatur: 18° C.

	Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
Versuch 14a	0,000	0,189	+ 0,475	—
	0,002	0,191	0,477	2
	0,004	0,193	0,479	4
	0,006	0,195	0,481	6
	0,008	0,196	0,482	7
	0,010	0,198	0,484	9
	0,0125	0,199	0,485	10
	0,015	0,201	0,487	12
	0,0175	0,203	0,489	14
	0,020	0,206	0,492	17
Versuch 14b	0,000	0,188	+ 0,474	—
	0,002	0,195	0,481	7
	0,004	0,198	0,484	10
	0,006	0,201	0,487	13
	0,008	0,204	0,490	16
	0,010	0,206	0,492	18
	0,0125	0,209	0,495	21
	0,015	0,212	0,498	24
	0,0175	0,215	0,501	27
	0,020	0,218	0,504	30

starken Polarisierbarkeit von Kobaltelektroden in neutraler Ferrocyan-Ferricyankalilösung hervorgeht, besonders dichte und fest haftende Ferrocyanidüberzüge bei anodischer Polarisierung ergab. Es wurde also eine Kobaltelektrode in einer neutralen Ferrocyan-Ferricyanlösung

vom Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_3FeCy_6} = \frac{25}{75}$ mit einer Stromdichte von 0,002 Amp./qcm eine Stunde lang anodisch polarisiert und dadurch ein dünner Ueberzug von grünem Ferrocyanid auf der Elek-

Tabelle 15. (Versuch 15.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,04 n-KOH.

Anode: Kobalt. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,189	+ 0,475	—
0,002	0,246	0,532	57
0,004	0,275	0,561	86
0,006	0,301	0,587	112
0,008	0,321	0,607	132
0,010	0,342	0,628	153
0,0125	0,361	0,647	172
0,015	0,380	0,666	191
0,0175	0,397	0,683	208
0,020	0,411	0,697	222
Der Elektrolyt wurde an KOH 0,1 n gemacht und die Elektrode nochmals gemessen			
0,000	0,194	+ 0,480	—
0,002	0,218	0,504	24
0,004	0,237	0,523	43
0,006	0,257	0,543	63
0,008	0,276	0,562	82
0,010	0,294	0,580	100
0,0125	0,313	0,599	119
0,015	0,352	0,638	158
0,0175	0,372	0,658	178
0,020	0,396	0,682	202

trode erzeugt, der, lackartig anliegend, die metallische Oberfläche durchscheinen ließ. Die Elektrode wurde in einer 0,04-n und 0,01-n alkalischen Lösung gemessen. (Siehe Tabelle 15.)

Nach der Messung wurde die Elektrode abgespült und abgetrocknet. Sie war mit einer sehr dünnen Oxydschicht bedeckt, unter welcher überall das blanke Metall noch sichtbar war. Der Ueberzug saß außerordentlich fest, er ließ sich durch Reiben mit den Fingern nicht entfernen. Von der Seite gegen das Licht gesehen zeigte die

Elektrodenoberfläche schön rötlich und violett schillernde Interferenzfarben dünner Blättchen.

Die Ausführung analoger Versuche an Nickelelektroden bereitete einige Schwierigkeiten. Einerseits, weil anscheinend die anodische Löslichkeit des Nickels in neutraler Ferrocyan-Ferricyankalilösung

Tabelle 16. (Versuch 16.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in 0,01 n-KOH.

Anode: Nickel. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,189	+ 0,475	—
0,002	0,221	0,507	32
0,004	0,253	0,539	64
0,006	0,272	0,558	83
0,008	0,294	0,580	105
0,010	0,313	0,599	124
0,0125	0,333	0,619	144
0,015	0,348	0,634	159
0,0175	0,360	0,646	171
0,020	0,372	0,658	183
Der Elektrolyt wurde an KOH 0,1 n gemacht und die Elektrode nochmals gemessen			
0,000	0,193	+ 0,479	—
0,002	0,218	0,504	25
0,004	0,239	0,525	46
0,006	0,260	0,546	67
0,008	0,280	0,566	87
0,010	0,298	0,584	105
0,0125	0,320	0,606	127
0,015	0,341	0,627	148
0,0175	0,357	0,643	164
0,020	0,365	0,651	172
Der Elektrolyt wurde an KOH 0,5 n gemacht und die Elektrode nochmals gemessen			
0,000	0,196	+ 0,482	—
0,002	0,217	0,500	21
0,004	0,231	0,517	35
0,006	0,245	0,531	49
0,008	0,259	0,545	63
0,010	0,271	0,557	75
0,0125	0,289	0,575	93
0,015	0,308	0,594	112
0,0175	0,323	0,609	127
0,020	0,338	0,621	142

größer ist als die des Kobalts; anderseits, weil, wie sich nach den Resultaten von Versuch 2 erwarten ließ, die Ferrocyannickelniederschläge nicht so dicht und gleichmäßig ausfielen wie beim Kobalt. Ein derartiger Versuch, vor dem die Nickelelektrode in der neutralen Polarisationslösung der vorhergehenden Versuche 5 Minuten mit 0,001 Amp./qcm vorpolarisiert war, ist in Tabelle 16 wiedergegeben.

Die Oxydschicht, die sich nach der Ausführung des Versuchs 16 auf der Nickelelektrode befand, war etwas unregelmäßig und haftete nicht so fest, wie die bei den vorhergehenden Versuchen am Kobalt erhaltene Oxyddecke. Außerdem war sie anscheinend etwas dicker als diese.

Es ist also in den Versuchen 15 und 16 gelungen, durch Vorpolarisieren der Elektroden aus Nickel und Kobalt in neutraler Ferrocyan-Ferricyankalilösung und deren nachträgliche Messung in alkalischer Lösung fast ganz gleiche Polarisationsverhältnisse an diesen Elektroden zu erhalten wie am Eisen. Die vorpolarisierten Elektroden hatten in der alkalischen Lösung im stromlosen Zustand das Potential unangreifbarer Elektroden; bei Stromdurchgang durch die Zelle waren sie, je nach der Dicke der auf ihnen vorhandenen Oxydschicht, mehr oder weniger polarisierbar, und endlich war die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit vom Alkaligehalt des Elektrolyten die gleiche wie bei der Eisenelektrode: steigender Alkaligehalt des Elektrolyten verringerte die Polarisation der Elektrode.

γ) Das Verhalten einiger anderer Metalle als Anode in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung.

a) Das Verhalten des Kupfers.

Die bisher in alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen untersuchten Metalle waren alle in diesen Lösungen vollkommen unlöslich. Die Edelmetalle Gold und Platin waren auch in neutraler Lösung passiv, während die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt eine, wenn auch geringe Löslichkeit in dieser Lösung besaßen. Aehnlich wie die Eisenmetalle verhält sich auch das Kupfer. Dieses Metall, welches ja bekanntlich auch eine gewisse Neigung zur Passivität[1]) besitzt, hatte, wie schon oben erwähnt, in neutraler Lösung ebenfalls im stromlosen Zustand ein Lösungspotential, das unedler war als das Oxydationspotential der Eisencyanlösung. In alkalischer Lösung da-

[1]) E. Müller Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 133 (1907).

gegen war es passiv und ähnlich wenig polarisierbar wie Nickel und Kobalt. Tabelle 17 enthält die Stromdichtepotentialkurve einer Kupferelektrode in einer 0,5-n alkalischen Lösung vom Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$.

Tabelle 17. (Versuch 17.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in $\frac{n}{2}$ KOH.

Anode: Kupfer. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,243	+0,529	—
0,002	0,244	0,530	1
0,004	0,244	0,530	1
0,006	0,245	0,531	2
0,010	0,246	0,532	3
0,015	0,248	0,534	5
0,020	0,250	0,536	7

b) Die Stromdichtepotentialkurven einiger Metalle, die auch in alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung löslich sind.

Es erübrigt nun noch, das Verhalten einiger Metalle zu betrachten, die auch in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung anodisch aktiv bleiben. In dieser Richtung wurden einige Versuche ausgeführt an den Metallen Blei, Silber und Zink. Da die primär auf den Elektroden abgeschiedenen Ferrocyanide dieser Metalle durch Alkali zu den entsprechenden Oxyden zersetzt werden, so wird das Verhalten dieser Oxyde das Verhalten der betreffenden Metallelektroden bestimmen. Ein interessantes Verhalten zeigt hier zunächst das Blei. Dieses Metall löst sich offenbar in Ferrocyan-Ferricyankalilösungen, die 0,1-n alkalisch sind, mit ziemlich kleiner Geschwindigkeit, wie aus Versuch 18 hervorgeht. Das Potential dieser Elektrode im stromlosen Zustande gegenüber einer 0,1-n alkalischen Lösung vom Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ betrug $\varepsilon_h = 0{,}460$ Volt,

unterschied sich also nur wenig vom Oxydationspotential des Elektrolyten, das an einer unangreifbaren Elektrode zu $\varepsilon_h = 0{,}472$ Volt gemessen wurde. Der zeitliche Verlauf der Polarisierung der Bleielektrode mit zunehmender und abnehmender Stromdichte ist in Tabelle 18 enthalten.

Scheinbar ist zunächst bei kleinen Stromdichten die anodische Löslichkeit klein und damit die auf der Elektrode abgeschiedene

Tabelle 18. (Versuch 18.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in $\frac{n}{10}$ KOH.

Anode: Blei. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	Zeit in Minuten	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	5	0,174	+ 0,460	—
	30	0,174	0,460	—
0,002	5	0,179	0,465	5
	20	0,179	0,465	5
0,004	5	0,184	0,470	10
0,006	5	0,189	0,475	15
	10	0,189	0,475	15
0,008	1	0,194	0,480	20
	10	0,195	0,481	21
0,010	5	0,204	0,490	30
	10	0,206	0,491	31
	60	0,232	0,518	58
	160	0,347	0,633	173
0,0125	15	0,361	0,647	187
0,015	15	0,368	0,654	194
0,020	10	0,375	0,661	201
0,015	10	0,364	0,650	190
0,010	10	0,318	0,604	144
0,008	10	0,293	0,579	119
0,006	10	0,265	0,551	91
0,004	10	0,234	0,520	60
0,002	10	0,205	0,491	31
0,000	10	0,178	0,464	4

Ferrocyanidschicht noch sehr dünn, da die Polarisierbarkeit der Elektrode noch klein ist. Bei einer Stromdichte von 0,01 Amp./qcm jedoch wird die Niederschlagsschicht allmählich dicker, wie aus dem dauernden Anstieg des Potentials hervorgeht, welches auch nach 160 Minuten noch keinen konstanten Wert erreicht hatte. Während des weiteren

Verlaufes des Versuchs wurde das Potential der Elektrode immer eine bestimmte Zeit nach Einschaltung einer Stromdichte gemessen. Naturgemäß mußten bei Messungen der Elektroden mit abnehmender Stromdichte edlere Potentiale gefunden werden als bei zunehmender Stromdichte, da während des Versuches die Niederschlagsschicht dicker geworden war. In 0,5-n alkalischer Lösung war offenbar die anodische Löslichkeit des Bleies noch etwas kleiner, als in 0,1-n alkalischer

Tabelle 19. (Versuch 19.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in $\frac{n}{2}$ KOH.

Anode: Blei. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,241	+ 0,527	—
0,002	0,261	0,547	20
0,004	0,293	0,579	52
0,006	0,318	0,604	77
0,008	0,338	0,624	97
0,010	0,353	0,639	112
0,0125	0,368	0,654	127
0,015	0,378	0,664	137
0,0175	0,386	0,672	145
0,020	0,396	0,682	155

Lösung, da in ihr am Blei in stromlosem Zustande das gleiche Potential gemessen wurde wie an einer Platinelektrode. Wie aus Versuch 19 hervorgeht, war die Elektrode stark polarisierbar.

Nach dem Versuch war die Elektrode mit einer dünnen, braunen Oxydschicht bedeckt, welche offenbar die Polarisierbarkeit der Elektrode verursachte. Wie es schien, war die Passivität der Elektrode keine so vollkommene, wie es nach dem Ruhepotential den Anschein hatte. Als nämlich die in Versuch 19 benutzte Elektrode, ohne vorher geputzt zu sein, nochmals gemessen wurde, war ihre Polarisierbarkeit erheblich gestiegen, wie sich aus Tabelle 20 ergibt. Es war also offenbar die Oxyddecke inzwischen dicker geworden, die Elektrode hatte sich formiert, ähnlich wie im Bleisammler.

Etwas stärker löslich als Blei erwiesen sich Anoden aus Zink. Diese verloren ihre Löslichkeit auch nicht in 0,5-n alkalischen

Lösungen; die an ihnen bestimmte Stromdichtepotentialkurve ließ die Merkmale einer löslichen Elektrode hervortreten: dauernde Veränder-

Tabelle 20. (Versuch 20.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in $\frac{n}{2}$ KOH.

Anode: Blei. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	0,187	+ 0,473	—
0,002	0,258	0,544	71
0,004	0,316	0,602	129
0,006	0,365	0,651	178
0,008	0,386	0,672	199
0,010	0,409	0,695	222
0,013	0,430	0,716	243
0,016	0,443	0,729	256
0,020	0,466	0,752	279

lichkeit des Potentials bei einer bestimmten Stromdichte und stark unedles Potential im stromlosen Zustande (siehe Tabelle 21).

Dabei genügte offenbar der Alkaligehalt des Elektrolyten nicht,

Tabelle 21. (Versuch 21.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{25}{75}$ in $\frac{n}{2}$ KOH.

Anode: Zink. Temperatur: 18° C.

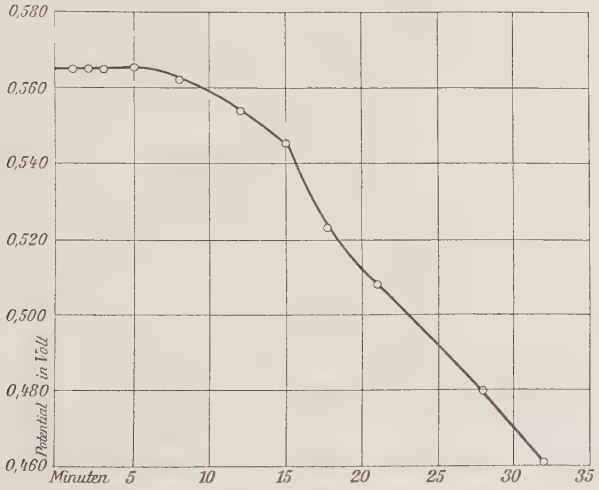
Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	— 0,005	+ 0,281	—
0,001	+ 0,039	+ 0,325	44
0,004	0,100	0,386	105
0,006	0,114	0,400	119
0,008	0,168	0,454	173
0,010	0,207	0,493	212
0,0125	0,247	0,533	252
0,015	0,270	0,556	275
0,0175	0,300	0,586	305
0,020	0,301	0,587	306

um alles anodisch gebildete Ferrocyanzink in Kaliumferrocyanid und lösliches Kaliumzinkat umzuwandeln, da die auf mechanischem Abschluß der Elektrodenoberfläche beruhende Polarisierbarkeit der Elektrode ziemlich stark war.

Ein merkwürdiges, von allen anderen löslichen Metallelektroden abweichendes Verhalten zeigt das Silber. Die Messungen an einer Silberelektrode, welche in normal alkalische Ferrocyan-Ferricyankalilösung der Konzentration $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ tauchte, sind in Tabelle 22 enthalten.

Die Elektrode bedeckte sich im stromlosen Zustande mit einem weißen Niederschlag, welcher bei Stromdurchgang schwarz wurde.

Fig. 3.



Bei Stromdichten zwischen 0,004 bis 0,015 Amp./qcm zeigte das Anodenpotential den konstanten Wert $\varepsilon_h = + 0{,}912$. Bei einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm begann dann das Potential weiter anzusteigen. Die Elektrode wurde sofort nach Ausführung des Versuchs 22 sorgfältig abgespült, in reine normale KOH getaucht und das Potential der Elektrode während der Selbstentladung gemessen (siehe Tabelle 23).

Die Resultate des Versuchs 23 sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Entladekurve zu Beginn ein horizontales Stück aufweist, nach 8 Minuten begann das Potential

Tabelle 22. (Versuch 22.)

Elektrolyt: $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{75}{25}$ in n — KOH.

Anode: Silber. Temperatur: 18° C.

Stromdichte Amp./qcm	EMK der Kette Volt	ε_h Volt	Differenz gegen das Potential im stromlosen Zustand Millivolt
0,000	+ 0,117	+ 0,403	—
0,0025	0,499	0,785	382
0,004	0,626	0,912	509
0,006	0,626	0,912	509
0,008	0,626	0,912	509
0,010	0,626	0,912	509
0,0125	0,626	0,912	509
0,015	0,626	0,912	509
0,020	0,647	0,933	530
0,025	0,668	0,954	551

Tabelle 23. (Versuch 23.)

Zeit in Minuten	EMK der Kette	ε_h Volt
1	0,282	0,565
2	0,282	0,565
3	0,282	0,565
5	0,282	0,565
8	0,279	0,562
12	0,271	0,554
15	0,262	0,545
18	0,240	0,523
21	0,225	0,508
28	0,197	0,480
32	0,178	0,461

stark zu fallen. Auf die Bedeutung dieser Kurve werden wir weiter unten zurückkommen.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wenn wir nun noch einmal zusammenfassend die vorstehenden Versuche betrachten, so sehen wir, daß bei anodischer Oxydation von neutralen und alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen je nach dem Elektrodenmaterial zwei verschiedene Zustände, die durch die

Lage des Potentials gekennzeichnet sind, an der Anode zustande kommen:

1. Es tritt stärkere, von der Art der Elektrode und den Versuchsbedingungen erheblich abhängige Polarisation auf, die bei gleichbleibender Stromstärke mit der Zeit zunimmt.

2. Es bleibt jede mehr als einer Konzentrationspolarisation entsprechende Steigerung des Anodenpotentials über das Gleichgewichtspotential $FeCy_6'''$, $FeCy_6''''$ aus, und die verbleibende kleine Polarisation ist zeitlich nicht veränderlich.

Der erstere Fall trat an Nickel-, Kobalt- und Kupferelektroden in neutraler, nicht aber in alkalischer, an Eisen-, Silber-, Blei- und Zinkelektroden dagegen in neutraler und alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung auf.

Der zweite Fall erscheint an Platin- und Goldanoden in neutraler und alkalischer, an Nickel-, Kobalt- und Kupferanoden nur in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung.

Die Merkmale, welche in den besonders charakteristischen Beispielen an den stark polarisierbaren Elektroden des Falles 1 beobachtet wurden, bestanden einerseits in der Bildung einer auf der Elektrode sichtbaren Deckschicht, anderseits darin, daß die Elektroden beim Eintauchen in die Lösung im stromlosen Zustande ein zeitlich veränderliches Potential zeigten, welches unedler war als das Potential, welches an einer Platinelektrode in der gleichen Ferrocyan-Ferricyankalilösung gemessen wurde. In einigen Fällen, und zwar am Eisen in 0,1-n und stärker alkalischen Lösungen, sowie am Blei in 0,5-n alkalischer Lösung, wurde im stromlosen Zustande das gleiche Potential gemessen wie an einer Platinelektrode. Auch das Auftreten einer Deckschicht trotz starker Polarisierbarkeit konnte am Eisen mit dem Auge in alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen, deren Alkaligehalt höher war als 0,01-n, nicht beobachtet werden. Daß jedoch auch in diesen Lösungen vielleicht die starke Polarisierbarkeit der Eisenelektrode ebenfalls auf der Bildung einer Deckschicht beruhte, wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, daß das Potential einer anodisch polarisierten Eisenelektrode in 0,1-n alkalischer Lösung bei konstanter Stromdichte allmählich edler wurde, obwohl die Zusammensetzung der Lösung dieselbe blieb, und daß an dieser Elektrode mit steigender Stromdichte unedlere Potentiale gemessen wurden als mit sinkender, da vermutlich längere Polarisationsdauer der Elektrode eine Verstärkung der Oxydschicht veranlaßte (vgl. Versuch 6). Dem Auge sichtbar wurde die Deckschicht auf Eisen bei einem Versuche

in 0,01-n alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung, wo, wie oben geschildert, sich bereits im stromlosen Zustande die Eisenelektrode mit einer sehr dünnen Schicht von Berlinerblau bedeckte. Diese Schicht wurde durch das Alkali des Elektrolyten zersetzt und ließ eine nur an wenigen Stellen der Elektrode sichtbare Oxydhaut zurück, während gleichzeitig das Potential der Elektrode, welches vorher einen unedleren Wert gehabt hatte, bis zum Gleichgewichtspotential der Ferrocyan-Ferricyankalilösung anstieg.

Uebersicht 1.

Elektrodenmetall	Konz. K_3FeCy_6 / Konz. K_4FeCy_6	Alkaligehalt der Lösung	Potential der Elektrode			Polarisation Millivolt	
			stromlos ε_h	bei 0,008 Amp./qcm ε_h	bei 0,02 Amp./qcm ε_h	bei 0,008 Amp./qcm	bei 0,02 Amp./qcm
Eisen	25/75	neutral	+ 0,459	+ 0,649	+ 0,836	190	377
„	„	0,002-n	+ 0,439 bis 0,449	+ 0,661	+ 0,761	212	312
„	„	0,01-n	+ 0,463 bis 0,474	+ 0,864	+ 0,948	390	471
„	75/25	0,1-n	+ 0,526	+ 0,811	+ 0,883	285	357
„	„	0,5-n	+ 0,534	+ 0,749	+ 0,805	215	271
„	„	2,0-n	+ 0,558	+ 0,707	+ 0,790	149	232

In der 0,01-n alkalischen Lösung war nun auch, wie aus Uebersicht 1, welche eine Zusammenstellung der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Polarisationsversuche in Lösungen verschiedener Alkalität enthält, hervorgeht, die Polarisation der Eisenelektrode am stärksten. Der Tatbestand also, daß einerseits in 0,01-n alkalischer Lösung die Deckschicht sichtbar war, und daß anderseits in 0,1-n alkalischer Lösung die Polarisierbarkeit der Eisenelektrode mit der Zeit bei konstanter Stromdichte zunahm, macht es sehr wahrscheinlich, daß auch in den Fällen, wo die Oxydhaut auf der Eisenelektrode beim anodischen Polarisieren in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung nicht sichtbar ist, doch eine solche dem Auge aber nicht wahrnehmbare Deckschicht vorhanden ist.

Somit wäre in all den Fällen, wo bei der Oxydation von Ferrocyan-Ferricyankalilösung starke Polarisierbarkeit der Elektrode auf-

trat, diese auf eine Passivierung durch Deckschichtenbildung zurückzuführen, die auch sonst häufig beobachtet ist. Es ergibt sich nun die Frage, wie man sich den Stromübertritt aus einer derartigen mit einer Deckschicht versehenen Anode in den Elektrolyten zu denken hat. Nach den Versuchen von F. Haber und F. Goldschmidt[1]) muß man annehmen, daß der Abschluß der Anode vom Elektrolyten in solchem Falle kein ganz vollkommener ist, sondern daß zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten noch Verbindung durch kleine und dazu ihren Platz wechselnde Poren besteht, welche sich in der Deckschicht befinden. Nur da, wo durch das Vorhandensein der Poren die Elektrode freiliegt, wird nun, also bei verhältnismäßig hoher Stromdichte, Ferrocyankalium, soweit es die Elektrode berührt, oxydiert; soweit aber damit dem Strom nicht genügt ist, werden auch OH' entladen, welche die angrenzenden Teile der Deckschicht oxydieren. Die dabei aus den Ferrocyanid- und Hydroxydniederschlägen entstehenden Superoxyde werden nun ihrerseits das Ferrocyankalium des Elektrolyten zu Ferricyankalium oxydieren und, indem sie durch den Strom immer wieder regeneriert werden, als Sauerstoffüberträger wirken. Eine derartige sauerstoffübertragende Wirkung ist z. B. nach der Lage der Anodenpotentiale beim Nickel in neutraler Lösung und an mit Oxyd bedeckten Elektroden in alkalischer Lösung wahrscheinlich. Bei dieser Elektrode lagen die bei Polarisation in neutraler Lösung gemessenen Anodenpotentiale zwischen $\varepsilon_h = + 0{,}510$ und $\varepsilon_h = + 0{,}704$ Volt. Bei einer vorher mit Oxyd bedeckten Nickelelektrode betrugen diese Potentiale in 0,01-n alkalischer Lösung $\varepsilon_h = + 0{,}507$ bis 0,658 Volt, in 0,1-n alkalischer Lösung $\varepsilon_h = + 0{,}504$ bis 0,651 Volt und in 0,5-n alkalischer Lösung $\varepsilon_h = + 0{,}500$ bis bis 0,621 Volt. Alle diese Potentiale liegen nun in der Nähe der Potentiale, welche von F. Foerster bei der Ladung und freiwilligen Entladung von Nickelsuperoxydelektroden gemessen wurden. Foerster stellte u. a. fest[2]), daß bei der Selbstentladung einer Elektrode, die neben dem Oxyd Ni_2O_3 auch etwas NiO_2 enthielt, in 2,8-n KOH Potentiale zwischen $\varepsilon_h = + 0{,}60$ bis $\varepsilon_h = 0{,}48$ Volt durchlaufen wurden. Wenn wir nun weiterhin erwägen, daß mit sinkendem Alkaligehalt des Elektrolyten das Potential des Nickelsesquioxydes anodischer wird[3]), so sehen wir, daß nach der Lage der bei anodischer

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 59 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 414 (1907).
[3]) Vgl. F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen (1905), S. 133.

Oxydation von neutralen und alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen an Nickelelektroden, die mit Ferrocyanid- oder Oxyddeckschichten versehen waren, beobachteten Potentiale das Auftreten von Nickelsuperoxyd als Sauerstoffüberträger bei diesem Oxydationsvorgang wahrscheinlich ist.

Auch das so merkwürdige Verhalten der Silberelektrode beruht vielleicht auf der Wirkung eines Superoxydes. An dieser Elektrode wurde festgestellt, daß in n-alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung bei Stromdichten zwischen 0,004 bis 0,015 Amp./qcm das Anodenpotential den konstanten Wert $\varepsilon_h = 0{,}912$ Volt besaß. Nach dem Versuch zeigte die Elektrode, im stromlosen Zustande in reiner n-KOH gemessen, zunächst kurze Zeit das konstante Potential $\varepsilon_h = + 0{,}565$ Volt, um dann rasch unedlere Werte anzunehmen. Von R. Luther und F. Pokorny[1]) wurde für das Gleichgewichtspotential Ag_2O_2/Ag_2O in n-KOH gegen eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten der Wert + 1,40 Volt gefunden. Rechnet man diesen Wert auf die n-Wasserstoffelektrode um, so erhält man $\varepsilon_h = + 0{,}59$ Volt. Der konstante Anfangswert, der an einer in Ferrocyan-Ferricyankalilösung anodisch polarisierten Silberelektrode bei ihrer Selbstentladung in n-KOH beobachtet wurde, stimmt mit diesem von Luther und Pokorny gemessenen Gleichgewichtspotential Ag_2O_2/Ag_2O einigermaßen überein, und es ist deshalb wahrscheinlich, daß bei der elektrolytischen Oxydation von alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung an Silberelektroden das Superoxyd Ag_2O_2 als Sauerstoffüberträger auftritt. Die zwischen dem konstanten Wert des Anodenpotentials unter Strom und dem Gleichgewichtspotential Ag_2O_2/Ag_2O bestehende Differenz von ca. 0,3 Volt findet vielleicht ihre Erklärung in einem Uebergangswiderstand durch die primär auf der Anode sich abscheidende Schicht von Ferrocyansilber, die natürlich immer nur oberflächlich durch das Alkali des Elektrolyten in Silberoxyd und Ferrocyankalium zerlegt wird. Für diese Erklärung spricht auch der Umstand, daß, als ein entsprechender Polarisationsversuch, der oben nicht wiedergegeben ist, in einer 0,5-n alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösung an einer Silberelektrode ausgeführt wurde, bei Stromdichten zwischen 0,006 bis 0,02 Amp./qcm ein konstantes Anodenpotential vom Werte $\varepsilon_h = + 1{,}058$ Volt beobachtet wurde. Dieser Wert, der um 0,146 Volt höher ist als der in n-alkalischer Lösung beobachtete, beruht dann darauf,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 290 (1908).

daß der geringere Alkaligehalt des Elektrolyten eine dickere Ferrocyanidschicht auf der Elektrode zustande kommen läßt, als dies in n-alkalischer Lösung der Fall war. Das Anodenpotential bei Stromdurchgang wird hier also einerseits durch den Uebergangswiderstand der Ferrocyaniddeckschicht, anderseits durch die Polarisierbarkeit des Silbersuperoxydes bedingt. Zufälligerweise kompensieren sich anscheinend beide Momente derart, daß innerhalb weiter Grenzen der Stromdichte ein konstantes Anodenpotential auftritt.

Daß endlich auch am Blei die Oxydation des Ferrocyankaliums mit Hilfe der intermediären Bildung von Bleisuperoxyd verläuft, wurde einerseits dadurch wahrscheinlich gemacht, daß Bleielektroden nach Polarisationsversuchen in 0,5-n alkalischen Ferrocyan-Ferricyankalilösungen mit einer braunschwarzen Oxydschicht bedeckt waren; anderseits sprach dafür folgender Versuch: Ein in 2-n H_2SO_4 formiertes Bleiblech wurde in 0,1-n KOH anodisch polarisiert und dann das Potential während der Selbstentladung der Elektrode gemessen. Hierbei fiel das Potential in 23 Minuten allmählich von $\varepsilon_h = 0{,}941$ bis $\varepsilon_h = 0{,}548$ Volt; darauf sank es in 3 Minuten auf 0,347 Volt und wurde dann nicht weiter verfolgt. Die an Bleielektroden in alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösungen beobachteten Polarisationspotentiale lagen zwischen $\varepsilon_h = +\ 0{,}547$ bis $\varepsilon_h = +\ 0{,}752$ Volt. Man sieht also, daß auch hier durch die Potentiallage einerseits der in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung anodisch polarisierten Bleielektrode, anderseits der sich selbst entladenden Bleisuperoxydelektrode die Mitwirkung des Bleisuperoxyds bei der Oxydation wahrscheinlich gemacht wird.

Ob auch am Eisen der Oxydationsvorgang durch Wechselwirkung des Ferrocyankaliums mit einem Primäroxyd zustande kommt, ist eine offene Frage. Vielleicht käme hier das von Manchot[1]) aufgefundene Superoxyd FeO_2 in Betracht. Der Umstand, daß Temperatursteigerung die Polarisierbarkeit der Eisenelektrode in alkalischer Ferrocyan-Ferricyankalilösung stark verringert, wäre dann auf Erhöhung der Geschwindigkeit dieser Wechselwirkung mit steigender Temperatur zurückzuführen.

Wenn wir nun die Vorgänge an den Elektroden, die nach den obigen Versuchen in Ferrocyan-Ferricyanlösungen bis auf eine geringe Konzentrationspolarisation keine Polarisation aufwiesen und anodisch vollkommen unlöslich waren, etwas näher betrachten, so wäre es zunächst möglich, anzunehmen, daß diese Elektroden Grenzfälle der im

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27** (1901), 420.

vorhergehenden besprochenen, stark polarisierbaren und durch Deckschichten passivierten Elektroden darstellten, daß sie also mit einer sehr dünnen Oxydhaut bedeckt wären, welche sie einerseits passiv machte, anderseits aber so dünn wäre, daß keine erhebliche anodische Polarisierbarkeit auftreten könnte. Dies wäre nach der Lage der gemessenen Potentiale, die zwischen $\varepsilon_h = + 0{,}450$ Volt und $\varepsilon_h = + 0{,}600$ Volt lagen, z. B. am Nickel und Platin durchaus möglich, da diesen Potentialen einerseits nach den Untersuchungen Foersters[1]) eine Lösung von NiO_2 in Ni_2O_3, anderseits nach den Versuchen des Verfassers[2]) eine verdünnte Lösung von PtO_3 in PtO_2, PtO und Platin entspricht. Es wäre dann aber schwer einzusehen, warum hier diese verschiedenen Superoxyde, die man natürlich auch am Gold sowie am Kobalt und Kupfer in alkalischer Lösung annehmen müßte, alle bei dem gleichen Potential und auch mit gleicher Geschwindigkeit die Oxydation des Ferrocyankaliums vermitteln sollten. Wegen dieser Gleichheit des Potentials, bei welchem die Oxydation von Ferrocyan-Ferricyankalilösungen an den verschiedenen Metallen vonstatten geht, muß man annehmen, daß auf den anodisch in diesen Lösungen nicht polarisierbaren Metallen keine Oxydhaut vorhanden ist, sondern daß die metallische Oberfläche der Elektrode sich in völliger Berührung mit dem Elektrolyten befindet.

Die Beantwortung der Frage, welche die vorhergehenden Versuche veranlaßte, nämlich, ob die elektrolytische Oxydation des Ferrocyanions ein momentan verlaufender Vorgang ist, welcher vom Elektrodenmaterial unabhängig ist, ob also der anodische Prozeß nach dem Schema Le Blancs

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

verläuft, oder ob man mit Nernst annehmen muß, daß die Oxydation mit Hilfe des dem Potential entsprechend in der Elektrode gelösten Sauerstoffes bewerkstelligt wird, ist nun nicht mehr schwer. Es wurde durch die Versuche erwiesen, daß die Oxydation des Ferrocyans in alkalischer Lösung an Anoden aus Gold, Platin, Nickel, Kobalt und Kupfer mit sehr großer und an den verschiedenen Metallen gleicher Geschwindigkeit verläuft. Es konnte ferner gezeigt werden, daß immer, wenn die Polarisierbarkeit der Elektroden auf eine begrenzte Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges hinwies, auf den Elektroden Deckschichten vorhanden waren, welche Ursache der begrenzten Ge-

[1]) l. c.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 621 (1910).

schwindigkeit waren. Wir werden also dem Tatbestand am besten gerecht, wenn wir annehmen, daß der Vorgang nach der Anschauung Le Blancs nur in einer Ladungsänderung besteht.

B. Die Ausbeute an Ferricyankalium unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

1. Theoretisches.

Elektrolysiert man in einer durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum geteilten Zelle eine neutrale Lösung von Ferrocyankalium, so wird nach der im vorhergehenden Abschnitt gewonnenen Anschauung beim Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 F ein $FeCy_6''''$ an der Anode eine seiner negativen Ladungen abgeben und als $FeCy_6'''$ in den Elektrolyten zurückkehren, während gleichzeitig an der Kathode ein Kaliumion entladen wird, welches die äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt. Zu Beginn der Elektrolyse wird der Transport des Stromes durch das Diaphragma, wenn wir annehmen, daß das $FeCy_6''''$ etwa die gleiche Ueberführungszahl hat wie das SO_4'' im Kaliumsulfat, nämlich 0,5, zu gleichen Teilen vom Kalium- und Ferrocyanion besorgt werden, d. h. es würden, wenn die Konzentration in Anoden- und Kathodenraum dauernd gleich bliebe, beim Durchgange von 1 F 0,5 $\frac{FeCy_6''''}{4}$ in den Anodenraum hinein, 0,5 K' aus demselben herauswandern. Es müßte also der Anodenraum eine Anreicherung an $FeCy_6''''$ erfahren, die Lösung müßte sauer, die Lösung des Kathodenraumes alkalisch werden. Da nun aber an der Anode durch den Vorgang:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

1 K' des Ferrocyankaliums verfügbar geworden ist, so wird dieses die durch auswandernde K' im Anodenraum entstehenden Verluste decken und gleichzeitig die einwandernden $FeCy_6''''$ neutralisieren. Die Lösung im Anodenraum müßte also auch, wenn der Stromtransport durch das Diaphragma während des gesamten Oxydationsprozesses nur durch K' und $FeCy_6''''$ vermittelt würde und die Ueberführungszahl obigen Wert besäße, so lange neutral bleiben, als noch $FeCy_6''''$ oxydiert werden. Tatsächlich wird jedoch das im Kathodenraum auftretende Alkali sich schon unmittelbar nach Beginn der Elektrolyse am Stromtransporte durch das Diaphragma beteiligen, indem nicht nur $FeCy_6''''$ sondern auch OH' einen Teil des Stromes in den Anoden-

raum befördern, und zwar wird dies in um so stärkerem Maße der Fall sein, je mehr der Kathodenraum an $FeCy_6''''$ verarmt und je größer die Konzentration von KOH in demselben wird. Würde, um das andere Extrem zu diskutieren, der Stromtransport durch das Diaphragma lediglich durch das KOH betätigt, so würden, da die Ueberführungszahl des OH' im KOH 0,74 ist, 26 % des gebildeten Alkalis im Kathodenraum und 74 % des Alkalis im Anodenraum auftreten. Da nun alle im Elektrolyten vorhandenen bzw. auftretenden Ionen sich gemäß ihrer Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit am Stromtransport durch das Diaphragma beteiligen, so wird das praktische Resultat der Elektrolyse einer in Anoden- und Kathodenraum gleich konzentrierten Ferrocyanidlösung sein, daß das anodisch gebildete Alkali sowohl im Anodenraum wie im Kathodenraum vorhanden ist, und daß das im Anodenraum vorhandene Alkali weniger als 74 % des insgesamt gebildeten KOH ausmacht.

Beschickt man den Kathodenraum mit Kalilauge, den Anodenraum mit Ferrocyanidlösung, so wird auch dann nicht im Anodenraum nach vollendeter Oxydation der theoretisch mögliche Betrag von 74 % des gebildeten Alkalis vorhanden sein, da das gleichzeitig im Diaphragma vorhandene Ferrocyanid einen Teil des Stromtransportes in den Anodenraum hinein übernimmt[1]).

Der elektrolytische Vorgang

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

verläuft nach den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnittes mit sehr großer Geschwindigkeit. Unterwirft man daher eine konzentrierte Ferrocyankaliumlösung der anodischen Oxydation an einer unangreifbaren Elektrode, so wird man, wie schon von v. Hayek[2]) gezeigt wurde, einen großen Teil des Ferrocyanides mit 100 % Stromausbeute in Ferricyanid verwandeln können, sofern man durch gute Rührung des Elektrolyten dafür sorgt, daß in der Anodennähe eine Verarmung des Elektrolyten an $FeCy_6''''$ erst dann eintritt, wenn dieselbe im ganzen Elektrolyten vorhanden ist. Ist diese Verarmung eingetreten,

---

[1]) Nach Abschluß dieser Arbeit wurde von E. Müller und E. Sauer (Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 844 (1912) gezeigt, daß bei Elektrolysen, bei denen im Kathodenraum freies Alkali, im Anodenraum eine Neutralsalzlösung enthalten ist, die während der Elektrolyse nicht sauer wird, Anreicherungen von Alkali im Diaphragma auftreten müssen, und dieses bei der elektrolytischen Darstellung des Bichromates experimentell erwiesen.

[2]) l. c.

so werden die $FeCy_6''''$ nicht mehr genügen, um den gesamten Strom zu beschäftigen, und das Anodenpotential, welches bis dahin nur in dem Maße wuchs, als das Oxydationspotential der Lösung edler wurde, wird stark ansteigen, bis es einen Wert besitzt, der die Entladung der im Elektrolyten vorhandenen Ferricyanionen oder der OH-Ionen gestattet. Ist dieser Punkt erreicht, so tritt Sauerstoffentwicklung an der Anode auf. Ob $FeCy_6'''$ oder OH' in diesem Falle entladen werden, kann man nicht von vornherein entscheiden, da das Endresultat in beiden Fällen eine Entwicklung von Sauerstoff ist. Da die Anodenlösung bei Beginn der Sauerstoffentwicklung ziemlich stark alkalisch ist, liegt es jedoch nahe, daß die Sauerstoffentwicklung an der Anode auf einer Entladung von OH-Ionen beruht, gemäß dem Schema:

$$2OH' + 2 \oplus \rightarrow 2OH$$
$$2OH \rightarrow H_2O + O$$

2. Die allgemeinen Bedingungen der Elektrolyse von Ferrocyankaliumlösungen mit Diaphragma.

Zur Durchführung einiger orientierender Versuche über den Verlauf der Oxydation des Ferrocyanids wurde folgende Versuchsanordnung benutzt: Als Anodenraum diente eine zylindrische poröse Tonzelle von 300 ccm Inhalt, welche durch einen Kautschukstopfen gasdicht verschlossen war. Die Anode bestand aus einem Nickeldrahtnetzzylinder von 200 qcm einseitiger Oberfläche, welcher der Innenwand der Tonzelle dicht anlag. Der Kautschukstopfen enthielt 4 Bohrungen: eine zentrale zur Durchführung eines mit Quecksilberverschluß nach Loeb versehenen, gut wirkenden Glasrührers, eine für die in Glas eingekittete Elektrodenzuführung, eine für ein Gasableitungsrohr, um den anodisch gebildeten Sauerstoff auffangen zu können, sowie endlich eine zum Entnehmen von Proben des Elektrolyten. Durch diese letzte Bohrung war ein Glasrohr geführt, dessen untere Mündung sich unter dem Flüssigkeitsspiegel des Anodenraumes befand, um das Eintreten von Luft in den Anodenraum beim Probenehmen zu vermeiden. Die Anodenzelle befand sich in einem weiteren zylindrischen Glasgefäß, welches als Kathodenraum diente und eine ebenfalls zylindrische Nickeldrahtnetzkathode von den Dimensionen 10,5 . 22 cm enthielt, die die Anodenzelle umschloß. Die Versuchszelle war in ein weites mit Wasser gefülltes Glasgefäß gestellt, dessen Temperatur während der Versuche auf 18° C. gehalten wurde. Während der Elektrolyse wurde die Anodenlösung sehr kräftig durch den mit Elektromotor angetriebenen

Glasrührer bewegt. Bei der Durchführung der Versuche waren in einen Stromkreis geschaltet: die Oxydationszelle, ein Regulierwiderstand, ein Kupfercoulometer zur Messung der verbrauchten Strommenge, ein Präzisionsamperemeter zur Messung der Stromstärke und schließlich ein Oettelsches Knallgascoulometer, um die anodische Stromausbeute nach Beginn der Sauerstoffentwicklung in jedem Moment ermitteln zu können. Die Spannung an den Klemmen der Oxydationszelle wurde von Zeit zu Zeit mit einem Präzisionsvoltmeter gemessen, welches 0,01 Volt abzulesen gestattete.

Um nun zunächst den Gang der Klemmenspannung und den Verlauf der Sauerstoffentwicklung während der Oxydation kennen zu lernen, wurde Anoden- und Kathodenraum mit neutraler 0,5 m-K_4FeCy-Lösung beschickt und die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 0,6 Amp. in Betrieb gesetzt. Der Anodenraum enthielt 275 ccm, der Kathodenraum 120 ccm Lösung. Von Zeit zu Zeit wurde die Klemmenspannung der Zelle gemessen und der Ferrocyangehalt der Anodenlösung titriert. Die Titration des Ferrocyanides geschah nach de Haen[1]) mit Permanganat in saurer Lösung unter Einhaltung der von E. Müller und O. Diefenthäler[2]) festgelegten Versuchsbedingungen. Nach Beginn der Sauerstoffentwicklung wurden außerdem noch jeweils die von der Anode und die vom Knallgascoulometer entwickelten Gasmengen gemessen und danach der zur Sauerstoffentwicklung verwandte Anteil des Stromes berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 24 verzeichnet.

Das erste Auftreten einer Sauerstoffentwicklung wurde nach 410 Minuten wahrgenommen. Der Prozeß wurde so lange fortgesetzt, bis alles Ferrocyanid in Ferricyanid umgewandelt war, was daran erkannt wurde, daß ein Tropfen der Lösung mit Ferrisalz keine Blaufärbung mehr gab. Die Resultate der Tabelle 24 sind in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Wie sich aus Fig. 4 ergibt, steigt die Klemmenspannung der Zelle, deren Wert zu Beginn der Elektrolyse 1,63 Volt betrug, zunächst geradlinig langsam an bis zu einem Wert von 1,88 Volt, wo sie nach oben abbiegt, um nach einem steilen Anstieg bei 2,21 Volt wieder konstant zu werden. Der geradlinige langsame Anstieg der Klemmenspannung ist darauf zurückzuführen, daß mit abnehmendem Ferrocyanid- und damit mit zunehmendem Ferricyanidgehalt der

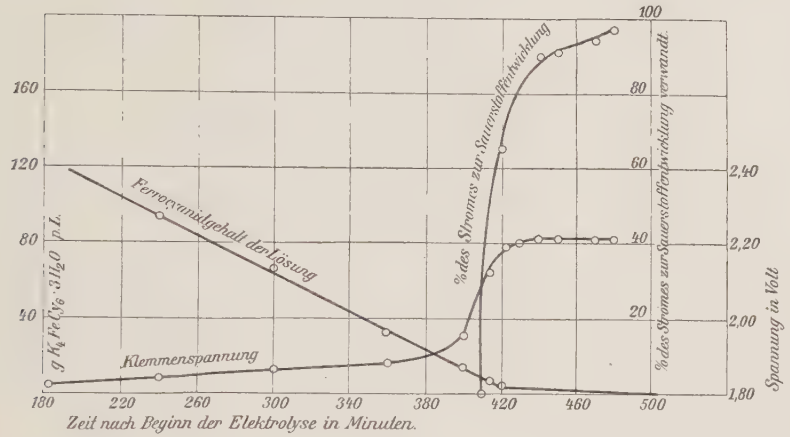
---

[1]) Ann. d. Chem. **90**, 160.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 418 (1910).

Lösung das Oxydationspotential derselben immer edlere Werte annimmt. Dementsprechend muß auch die Klemmenspannung der Zelle langsam ansteigen. Nachdem jedoch der Ferrocyanidgehalt des Anodenraumes auf etwa 30 g pro Liter gesunken war, begann das

Fig. 4.



Anodenpotential, da die an der Anode vorhandenen $FeCy_6''''$ den Strom nicht mehr ganz beschäftigen konnten, stark anzusteigen, bis es einen Wert erreicht hatte, der die Entladung von OH' ermöglichte.

Tabelle 24.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	g $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ p. L.	ccm Sauerstoff entwickelt		Prozent des Stromes zur Sauerstoffentwicklung verbraucht	Klemmenspannung Volt
		an der Anode	im Knallgascoulometer		
1	210,0	—	—	—	1,63
180	122,5	—	—	—	1,82
240	95,0	—	—	—	1,84
300	65,5	—	—	—	1,86
360	32,7	—	—	—	1,88
400	13,0	—	—	—	1,95
414	5,8	—	—	—	2,12
420	3,2	13,2	20,4	65,7	—
421	—	—	—	—	2,19
430	—	—	—	—	2,20
440	—	22,0	24,7	89,1	2,21
450	—	22,0	24,1	91,3	2,21
470	—	20,5	21,8	94,0	2,21
480	—	19,5	20,0	97,5	2,21
500	0,0	—	—	—	—

Dieses kommt in dem starken Anstieg der Klemmenspannung zum Ausdruck. Erst nachdem das zur Sauerstoffentwicklung nötige Potential erreicht war, wurde diese wieder konstant. Da die Klemmenspannung von der Durchlässigkeit des Diaphragmas abhängt, ist ihr Wert bei der Verwendung verschiedener Diaphragmen und auch bei demselben Diaphragma zu verschiedenen Zeiten unter sonst gleichen Versuchsbedingungen verschieden. Die Sauerstoffentwicklung, deren erstes Auftreten nach 410 Minuten beobachtet worden war, nahm nach weiteren 10 Minuten bereits 65,7 % des gesamten Stromes in Anspruch und stieg bald auf über 90 %. Demgemäß war auch eine verhältnismäßig sehr große Strommenge erforderlich, um das bei Beginn der Sauerstoffentwicklung noch im Elektrolyten vorhandene Ferrocyanid vollkommen zu oxydieren. Daß das anodisch entwickelte Gas aus reinem Sauerstoff bestand, wurde analytisch nachgewiesen. Eine Zertrümmerung des Ferrocyankomplexes findet also, wenn man bei der Oxydation von einer neutralen Lösung des Ferrocyankaliums ausgeht, nicht statt. Dieselbe hätte übrigens auch das Auftreten eines Eisenoxydniederschlages im Elektrolyten zur Folge haben müssen, was jedoch nicht der Fall war.

Nach dem Versuch war die Nickelelektrode vollkommen blank und zeigte keine Spuren irgendwelcher Deckschicht. Dieser Umstand wies darauf hin, daß von vornherein das bei der Elektrolyse einer neutralen Ferrocyanidlösung im Anodenraum auftretende Alkali genügt, um die Nickelelektrode unangreifbar zu machen. Nach vollkommener Oxydation war die Anodenlauge stark alkalisch, im Kathodenraum hatten sich Kristalle von Ferrocyankalium ausgeschieden, offenbar weil die Löslichkeit des Ferrocyankaliums durch die starke Anreicherung der Kathodenlauge an Alkali während des Prozesses heruntergedrückt war. Schon das Auskristallisieren des Ferrocyankaliums deutete darauf hin, daß die Konzentrationsverminderung des Ferrocyanids im Kathodenraum infolge von Ueberführung in den Anodenraum nur eine geringe sein konnte. Dies ergibt sich auch aus folgenden zwei Versuchen:

Bei beiden Versuchen wurde der Anodenraum der Zelle mit 0,5 m-Ferrocyankalilösung, die außerdem an KOH 0,1-n war, der Kathodenraum mit neutraler 0,5 m-Ferrocyankalilösung beschickt. Die Elektrolyse wurde beide Male bis zum Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung durchgeführt, bei Versuch a) mit 0,6 Amp., bei Versuch b) mit 0,9 Amp. Sodann wurde die Kathodenlauge, deren Volumen jedesmal 120 ccm betrug, analysiert. Das Ergebnis war folgendes:

Es enthielt:

Kathodenlauge a)

	$K_4FeCy_6 . 3H_2O$	KOH
vor dem Versuch:	25,32 g	—
nach dem Versuch:	22,21 „ (Lösung + Kristalle)	6,48 g
also in den Anodenraum gewandert:	3,11 g	

Kathodenlauge b)

	$K_4FeCy_6 . 3H_2O$	KOH
vor dem Versuch:	25,32 g	—
nach dem Versuch:	22,16 „ (Lösung + Kristalle)	6,54 g
also in den Anodenraum gewandert:	3,16 g	

Um das für die Schlußanalyse lästige Ausfallen von Ferrocyanid im Kathodenraum zu vermeiden, wurde bei den weiteren Versuchen der Kathodenraum mit 0,1-n Kalilauge gefüllt. Hierfür war auch die Erwägung maßgebend, daß man nur auf diese Weise imstande sein dürfte, als Nebenprodukt bei der anodischen Darstellung des Ferricyankaliums an der Kathode technisch reine Kalilauge zu gewinnen.

Ein Hauptziel der technischen elektrolytischen Ferricyaniddarstellung muß sein, das Ferricyankalium in einer Lösung zu erhalten, welche möglichst wenig freies Alkali enthält, da letzteres beim Eindampfen auf das Ferricyanid zersetzend wirkt. Von Hayek[1]) hat einige Ausbeuteversuche an stark alkalischen Ferrocyanidlösungen angestellt, die er mit Nickelelektroden elektrolysierte, und dabei den Einfluß der Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten an Ferrocyanid auf die Stromausbeute untersucht. Dabei verfolgte er die Elektrolyse immer nur bis zur beginnenden anodischen Sauerstoffentwicklung. Für die technische Gewinnung des Ferricyankaliums auf elektrolytischem Wege dürfte es aus den soeben erwähnten Gründen unzweckmäßig sein, von vornherein alkalische Ferrocyanidlösungen im Anodenraum zu verwenden. In den folgenden Versuchen wurde deshalb stets von neutralen Ferrocyanidlösungen ausgegangen.

3. Der Einfluß der Stromdichte auf die anodische Stromausbeute.

Um bei den quantitativen Versuchen die Vorgänge im Anodenraum mit dem Auge verfolgen zu können, wurde hierfür eine andere Versuchszelle hergerichtet. In eine rechteckige Glaszelle von den Maßen 9 . 7. 11 cm wurde senkrecht, parallel zu den schmäleren Seiten-

[1]) l. c.

wänden, eine passend geschnittene poröse Tonplatte so mit Zement eingekittet, daß man in den entstehenden Kathodenraum 100 ccm, in den Anodenraum 220 ccm Lösung einfüllen konnte. Als Anode und Kathode diente je ein rechteckiges Nickelblech von den Dimensionen 8.5 cm. Beide Elektroden waren so aufgehängt, daß sie der dem Diaphragma gegenüberliegenden Wand des Anoden- und Kathodenraumes dicht anlagen und somit nur einseitig von Stromlinien getroffen wurden. Der Anodenraum war oben nicht mehr verschlossen, da auf die Messung der Sauerstoffentwicklung kein Wert mehr gelegt wurde. Die Anodenlösung wurde während des Versuches mit einem mit Elektromotor betriebenen Glasrührer sehr kräftig gerührt. Die Stromstärke wurde mit einem Präzisionsamperemeter gemessen; außerdem befand sich im Stromkreis ein Kupfercoulometer und ein Regulierwiderstand. Da die Messung der Klemmenspannung aus den oben erwähnten Gründen keine eindeutigen Resultate über den Vorgang an der Anode ergibt, wurde während der Oxydation das Anodenpotential gemessen. Hierzu bediente ich mich der im ersten Teil dieser Arbeit benutzten Anordnung. Während des Versuches befand sich die Zelle in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf 18° gehalten wurde. Als Anolyt diente 0,5 m-Ferrocyankaliumlösung, als Katholyt ca. 0,1-n Kalilauge. Es sollte durch die Versuche festgestellt werden: der Gang des Anodenpotentials bei verschiedener Stromdichte, der Bruchteil des Gesamtferrocyans, welcher mit 100 % Stromausbeute oxydiert wurde, ferner die Gesamtstromausbeute bei vollkommener Oxydation und endlich die Verteilung des anodisch gebildeten Alkali zwischen Anoden- und Kathodenraum. Die Resultate von drei Versuchen, bei denen die Oxydation mit einer Stromdichte von 0,01, 0,015 und 0,02 Amp./qcm durchgeführt wurde, sind in den Tabellen 25 bis 27 wiedergegeben.

In den Tabellen findet man verzeichnet: in der ersten Spalte die Zeit der Messung, in der zweiten Kolumne die zwischen Normalelektrode und Anode gemessenen EMK in Volt, und in der dritten Spalte den ε_h-Wert des Anodenpotentials. Der Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung kündigte sich schon vorher durch einen starken Anstieg des Anodenpotentials an und konnte deshalb sehr genau beobachtet werden. Sobald die Sauerstoffentwicklung begann, wurde der Ferrocyangehalt der Anodenlösung bestimmt. Bis zu diesem Moment war das Ferrocyanid mit 100 % Stromausbeute oxydiert. Die am Schlusse der Tabellen 25 bis 27 ausgeführten Rechnungen sind folgende: Die tatsächlich gebildete Menge Ferricyankalium wurde nicht analytisch festgestellt, sondern aus der angewandten Menge

Ferrocyanid berechnet. Die häufige analytische Untersuchung der Kathodenlösung während und unmittelbar nach der Oxydation ergab nämlich, daß dieselbe nur Spuren von Ferrocyanid enthielt. Offenbar wurde die Diffusion von Ferrocyanid aus dem Anodenraum in den Kathodenraum durch Wanderung in entgegengesetzter Richtung aus-

Tabelle 25. (Versuch 25.)

Anode: Nickel. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen: EMK Volt	An der Anode gemessen: ε_h Volt	Bemerkungen
1	0,169	+ 0,455	
120	0,241	0,527	
135	0,253	0,539	
155	0,273	0,559	
170	0,387	0,673	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung 34,63 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
180	0,487	0,773	
184	0,528	0,814	
192	0,619	0,905	
198	0,658	0,941	
205	0,685	0,971	
210	0,710	0,996	
220	0,733	1,019	
240	0,761	1,047	

Im Anodenraum angewandt: 46,76 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ = 36,45 g K_3FeCy_6
Im Coulometer abgeschieden: 4,373 g Cu = 3,687 Amp.-Std. = 45,24 g K_3FeCy_6
} also 80,57 % Gesamtstromausbeute

Im Anodenraum nach der Oxydation titriert: 16,02 g KOH p. L. = 3,52 g KOH
„ Kathodenraum „ „ „ „ 27,23 „ „ „ „ = 2,72 „ „
} +

Gesamtalkaligehalt des Elektrolyten nach der Oxydation = 6,24 g KOH
In den Kathodenraum vor der Elektrolyse eingeführt 0,50 „ „
} −

Also sind bei der Oxydation gebildet: 5,74 g KOH
Theoretisch müßten gefunden werden nach:
$2K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2K_3FeCy_6 + 2KOH$: 6,21 „ „
} −

Also nicht analytisch nachgewiesen: 0,47 g KOH.

geglichen. Man war also berechtigt, anzunehmen, daß tatsächlich alles angewandte Ferrocyanid auch oxydiert wurde. Um das gebildete Ferricyanid analytisch zu ermitteln, wäre es erforderlich gewesen, nach jedem Versuch das Diaphragma sorgfältig mit Wasser auszulaugen, was die Dauer der Versuche erheblich erhöht hätte. Eine

derartige Auslaugung ergab das Resultat, daß bei qualitativer Prüfung das Waschwasser kein Ferrocyanid, sondern nur Ferricyanid enthielt. Die verbrauchten Amperestunden wurden aus der im Kupfercoulometer

Tabelle 26. (Versuch 26.)

Anode: Nickel. Stromstärke: 0,6 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,015 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen: EMK Volt	An der Anode gemessen: ϑ_h Volt	Bemerkungen
1	0,162	0,448	
25	0,178	0,464	
135	0,222	0,508	
168	0,234	0,520	
190	0,242	0,528	
210	0,251	0,537	
222	0,257	0,543	
259	0,365	0,648	
261	0,416	0,702	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 25,93 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
263	0,467	0,750	
265	0,487	0,770	
270	0,507	0,790	
275	0,524	0,807	
285	0,540	0,823	
295	0,554	0,837	
306	0,568	0,851	
316	0,578	0,861	
325	0,585	0,868	

Im Anodenraum angewandt: 46,76 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O = 36,45$ g K_3FeCy_6
Im Coulometer abgeschieden: 4,242 g Cu = 3,577 Amp.-Std. = 43,89 g K_3FeCy_6
} also 83,06 % Gesamtstromausbeute

Im Anodenraum nach der Oxydation titriert: 17,09 g KOH p. L. = 3,76 g KOH
Im Kathodenraum „ „ „ „ 29,80 „ „ „ „ = 2,98 „ „
} +

Gesamtalkaligehalt des Elektrolyten nach der Oxydation = 6,74 g KOH
In den Kathodenraum vor der Elektrolyse eingeführt 0,50 „ „

Also sind bei der Oxydation gebildet: 6,24 g KOH
Theoretisch mußten gefunden werden nach:
$2K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2K_3FeCy_6 + 2KOH$: 6,21 „ „
} —

Also wurden bei der Analyse zuviel gefunden: 0,03 g KOH.

ausgeschiedenen Kupfermenge ermittelt, und hieraus wurde die Menge Ferricyanid berechnet, die theoretisch gebildet werden mußte, wenn eine Amperestunde 12,27 g K_3FeCy_6 erzeugt. Betrug die tatsächlich

gebildete Menge Ferricyanid a g, die bei theoretischer Stromausbeute mögliche Menge Ferricyand b g, so ergab sich die erhaltene Stromausbeute x aus $x = \frac{a}{b} \cdot 100$.

Tabelle 27. (Versuch 27.)

Anode: Nickel. Stromstärke: 0,4 Amp. Temperatur 18° C.
Stromdichte: 0,01 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen: EMK Volt	An der Anode gemessen: ε_h Volt	Bemerkungen
1	0,162	0,448	
42	0,183	0,469	
82	0,193	0,479	
142	0,209	0,495	
187	0,221	0,507	
292	0,249	0,535	
312	0,254	0,540	
322	0,260	0,546	
337	0,266	0,552	
347	0,272	0,558	
357	0,282	0,568	
367	0,295	0,581	
377	0,325	0,611	
382	0,350	0,636	
384	0,385	0,671	
387	0,451	0,737	
391	0,485	0,771	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 15,83 g $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ p. L.
394	0,497	0,783	
404	0,544	0,830	
426	0,561	0,847	
436	0,566	0,852	
447	0,570	0,856	
457	0,576	0,862	
467	0,579	0,865	

Im Anodenraum angewandt: 46,76 g $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ = 36,45 g K_3FeCy_6
Im Coulometer abgeschieden: 3,9845 g Cu = 3,283 Amp.-Std. = 40,28 g K_3FeCy_6
} also 90,49% Gesamtstromausbeute

Im Anodenraum nach der Oxydation titriert: 16,45 g KOH p. L. = 3,62 g KOH
Im Kathodenraum „ „ „ „ 30,01 „ „ „ „ = 3,00 „ „ } +

Gesamtalkaligehalt des Elektrolyten nach der Oxydation = 6,62 g KOH
In den Kathodenraum vor der Elektrolyse eingeführt 0,50 „ „

Also sind bei der Oxydation gebildet: 6,12 g KOH
Theoretisch müßten gefunden werden nach:
$2K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2K_3FeCy_6 + 2KOH$: 6,01 „ „ } −

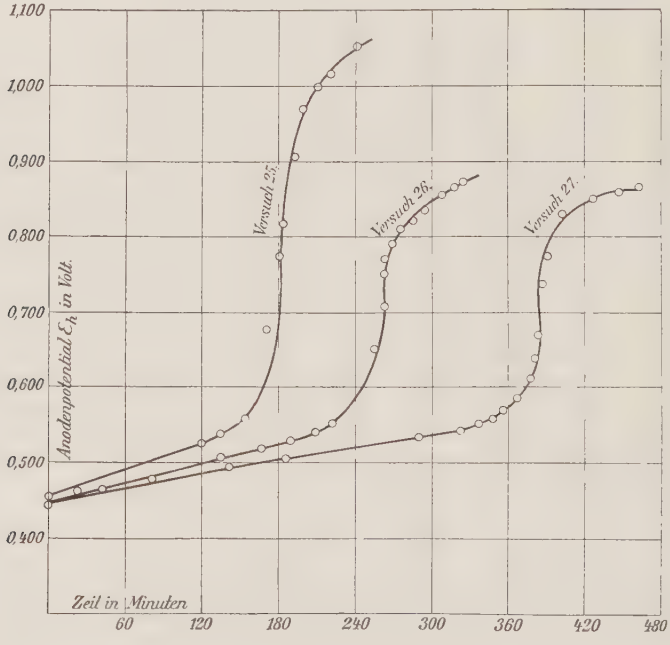
Also nicht analytisch nachgewiesen: 0,09 g KOH

Die in Anoden- und Kathodenraum nach der Oxydation vorhandene Menge KOH wurde titrimetrisch ermittelt. Subtrahierte man von der so gefundenen Gesamtkalimenge die Menge KOH, die zu Beginn als ca. 0,1-n Lauge in den Kathodenraum eingeführt war, so mußte dieselbe Zahl erhalten werden, wie wenn man, von der angewandten Menge Ferrocyankalium ausgehend, nach der Gleichung:

$$2K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2K_3FeCy_6 + 2KOH$$

die Ausbeute an Alkali berechnet. Dieses ist am Schluß der Tabellen 25 bis 27 geschehen. Bei Versuch 25 wurde hiernach 0,47 g KOH zu wenig, bei Versuch 26 0,03 g KOH zu viel und bei Versuch 27

Fig. 5.



0,09 g KOH zu wenig auf analytischem Wege gefunden. Diese Differenzen finden in der Methode der Versuche ihre Erklärung. Es wurde, wie schon erwähnt, darauf verzichtet, das Diaphragma nach jedem Versuch durch Wässern von Alkali und Ferricyanid zu befreien. Es wurde vielmehr die Zelle vor Beginn jedes neuen Versuches mit Wasser nur soweit ausgespült, daß Anoden- und Kathodenraum keinen Elektrolyten mehr enthielten, während im Diaphragma noch solcher vorhanden war, und dabei angenommen, daß auf diese Weise sich

immer die gleiche Menge Alkali vor Beginn des Versuches im Diaphragma befand, so daß sie bei der Ausbeuteberechnung herausfiel. Versuch 25 war nun der erste mit einem neuen Diaphragma; dort mußte naturgemäß zu wenig Alkali gefunden werden. Bei Versuch 26 und 27 ist die Differenz zwischen berechneter und titrierter Alkalimenge gering und bei beiden Versuchen von entgegengesetztem Vorzeichen.

Die Resultate der Potentialmessungen der Tabelle 25 bis 27 sind in Fig. 5 graphisch dargestellt, indem die ε_h-Werte als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen wurden.

Das Potential der Anode steigt zunächst in dem Maße geradlinig an, als das Oxydationspotential der Lösung edler wird. Daß hierbei der Einfluß der Stromdichte auf das Potential sehr gering ist, ergibt sich, wie das nach den Polarisationsmessungen des ersten Teiles zu erwarten war, aus den Kurven, wenn man die Punkte derselben miteinander vergleicht, bei denen die Zusammensetzung der Lösung die gleiche war. Dieses war stets dann der Fall, wenn der Zelle bei den verschiedenen Versuchen die gleiche Strommenge zugeführt war.

So ergibt sich z. B. aus den Kurven:

Bei Vers. 27 nach 120 Min. entspr. 48 Amp. Min. d. Pot. + 0,487 Volt
„ „ 26 „ 80 „ „ „ „ „ „ „ + 0,487 „
„ „ 25 „ 60 „ „ „ „ „ „ „ + 0,492 „

oder:

Bei Vers. 27 „ 150 „ „ 60 „ „ „ „ + 0,496 „
„ „ 26 „ 100 „ „ „ „ „ „ „ + 0,495 „
„ „ 25 „ 75 „ „ „ „ „ „ „ + 0,500 „

Die Anodenpotentiale liegen also bei den verschiedenen Stromdichten bei gleicher Zusammensetzung der Lösung sehr nahe zusammen, was wiederum eine Folge der sehr großen Geschwindigkeit des elektrolytischen Vorganges $FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$ ist. Der starke Anstieg des Anodenpotentials zu dem Werte, welcher die Entladung von OH' und damit die Sauerstoffentwicklung ermöglicht, tritt bei höherer Stromdichte bei einem größeren Gehalt des Elektrolyten an Ferrocyanid ein als bei niederer Stromdichte, eine Folge der stärkeren Verarmung an $FeCy_6''''$ in der Anodennähe bei größerer Stromdichte. Während der Sauerstoffentwicklung steigt das Potential der Nickelanode, wie das ja bekannt ist[1]), noch ziemlich stark an, ohne bis zum Abschluß des Versuches konstant zu werden.

[1]) F. Förster und Piguet, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 714 (1904).

Die Verteilung des gebildeten Alkalis auf Anoden- und Kathodenraum, welche bei den drei Versuchen 25 bis 27 gefunden wurde, ist in Uebersicht 2 nochmals zusammengestellt.

Uebersicht 2.

Nr. des Versuchs	g KOH insgesamt gebildet	Davon nach dem Versuch			
		im Anodenraum g KOH	% des Gesamt-Alkali	im Kathodenraum g KOH	% des Gesamt-Alkali
25	5,74	3,52	61	2,22	39
26	6,24	3,76	60	2,48	40
27	6,12	3,62	59	2,50	41

Es sind also im Mittel 60 % des anodisch gebildeten KOH nach vollkommener Oxydation des Ferrocyanides noch im Anodenraum und nur 40 % durch Wanderung in den Kathodenraum übergegangen.

Der Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute, der bei den Versuchen 25 bis 27 auftrat, ist aus Uebersicht 3 ersichtlich. Dort sind auch die Ergebnisse eines Versuches aufgenommen, auf dessen vollkommene Wiedergabe hier verzichtet werden soll, der unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, wie Versuch 25 bis 27, aber mit einer Stromstärke von 0,2 Amp. entsprechend einer Stromdichte von 0,005 Amp./qcm ausgeführt wurde. Der Versuch ist als Versuch 27a angeführt.

Uebersicht 3.

Nr. des Versuchs	Stromdichte Amp./qcm	Gesamt-Stromausbeute %	g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ angewandt	Beim Beginn der Sauerstoffentwicklung enthielt der Anodenraum noch g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$	Es wurden also mit 100 % Stromausbeute oxydiert	
					g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$	% des angewandten $K_4FeCy_6 . 3H_2O$
25	0,02	80,57	46,76	7,62	39,14	83,70
26	0,015	83,06	46,76	5,70	41,01	87,81
27	0,010	90,49	46,76	3,48	43,28	92,56
27a	0,005	94,51	46,76	2,05	44,71	95,62

Aus Uebersicht 3 ergibt sich, daß bei gut gerührter Anodenlauge die Oxydation einer 0,5 m-Ferrocyankaliumlösung mit guter Stromausbeute verläuft, Erhöhung der Stromdichte von 0,005 auf

0,02 Amp./qcm drückt die Gesamtstromausbeute von 94,51 auf 80,57% zurück. Die Stromausbeutezahlen der Uebersicht 3 gelten natürlich nur für eine 0,5 m-Ferrocyankaliumlösung, und man muß erwarten, daß Erhöhung der Konzentration die Stromausbeute steigert, Verringerung der Konzentration kleinere Stromausbeute zur Folge hat. Diese Frage soll später behandelt werden, während wir uns nun dem Einfluß des Anodenmaterials auf die Stromausbeute zuwenden wollen.

4. Der Einfluß des Anodenmaterials auf die anodische Stromausbeute.

Unter den Metallen, die auf ihre anodische Polarisierbarkeit im ersten Teil dieser Arbeit untersucht wurden, konnten wir drei Gruppen unterscheiden. Zu der ersten gehörten die Metalle Gold und Platin, welche in neutraler und alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung unpolarisierbar waren. Nickel, Kobalt und Kupfer waren in neutraler Lösung stark polarisierbar, zeigten aber in alkalischer Lösung nur Konzentrationspolarisation. Eisen, Blei und Zink endlich waren sowohl in neutraler wie in alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung stark polarisierbar. In allen Fällen jedoch, wo an den Anoden starke Polarisierbarkeit beobachtet wurde, konnte diese auf einen durch eine Deckschicht verursachten Spannungsverbrauch auf der Elektrode zurückgeführt werden und man mußte annehmen, daß der Vorgang

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

an allen Elektroden mit sehr großer und ungefähr gleicher Geschwindigkeit verläuft. Ist dieses der Fall, so muß auch eine Ferrocyankaliumlösung unter gleichen Versuchsbedingungen an den verschiedenen Elektrodenmetallen, den anodisch unpolarisierbaren und den stark polarisierbaren, mit ungefähr gleicher Stromausbeute sich vollkommen zu Ferricyanid oxydieren lassen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sollen hier nur einige typische Versuche ausführlich mitgeteilt werden. Die Versuche wurden mit der gleichen Versuchsanordnung und in gleicher Weise ausgeführt, wie die Versuche 25 bis 27 am Nickel. Als Anodenlösung wurde wiederum ca. 0,5 m-Ferrocyankaliumlösung, als Kathodenlösung ca. 0,1-n KOH benutzt. In den Tabellen 28 und 29 sind Ausbeuteversuche am Platin und Kupfer wiedergegeben. Die Größe der Elektroden war wie früher 8 . 5 cm.

Der Verlauf des Anodenpotentials ist nach Tabelle 28 und 29 in Fig. 6 graphisch dargestellt, und zwar sind die als Ordinaten auf-

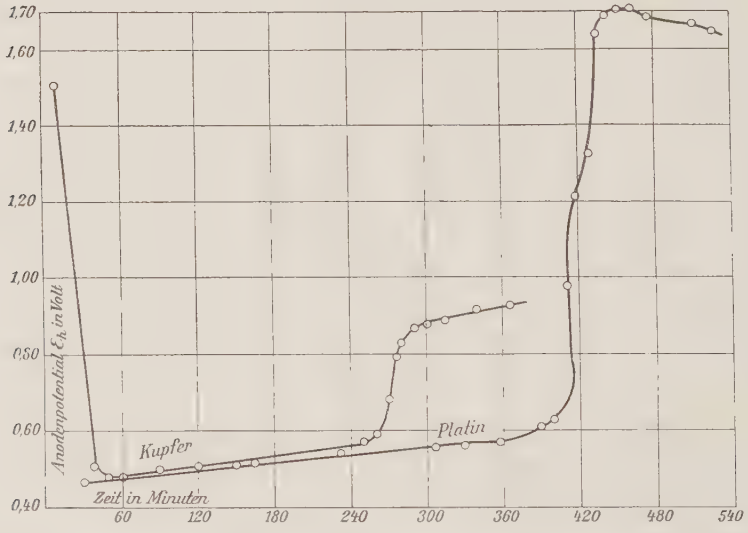
getragenen ε_h-Werte im halben Maßstab aufgetragen wie die entsprechenden Werte der Fig. 5, während die als Abszissen eingezeichneten Zeiten im gleichen Maßstab wiedergegeben sind wie dort.

Wenn wir zunächst die Potentialkurve am Platin betrachten, so sehen wir, daß dieselbe, solange der Vorgang

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

potentialbestimmend ist, ebenso verläuft wie die entsprechende Nickelkurve (siehe Tabelle 27). Der kurz vor dem Beginn der Sauerstoffentwicklung einsetzende Potentialanstieg beträgt am Platin ungefähr 1 Volt, so daß am Schluß der Elektrolyse das Potential des Platins

Fig. 6.



mit $\varepsilon_h = 1{,}649$ Volt ungefähr den doppelten Wert erreichte wie das des Nickels, welches dann nur das Potential $\varepsilon_h = 0{,}865$ Volt besaß. Dieser Befund bestätigt die schon von Foerster und Piguet[1]) gemachte Erfahrung, daß die anodische Sauerstoffentwicklung in alkalischer Lösung am Platin schwerer verläuft als am Nickel. Merkwürdig ist der zeitliche Rückgang des Potentials der Platinelektrode nach begonnener Sauerstoffentwicklung, der bis zum Schluß der Elektrolyse 49 Millivolt betrug. Dieser Erscheinung wurde vorläufig nicht weiter nachgegangen.

[1]) l. c.

Einen interessanten Verlauf des Anodenpotentials zeigt das Kupfer. Hier nahm sofort nach Beginn der Elektrolyse die Anode ein Potential an, das um ca. 1 Volt edler war, als das zur Oxydation der gleichen Lösung an Nickel oder Platin erforderliche Potential. Dieses Potential blieb jedoch nur kurze Zeit bestehen und sank dann rapide ab. Die weitere Oxydation der Lösung verlief bis zum Beginn

Tabelle 28. (Versuch 28.)

Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,4 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,01 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen EMK Volt	An der Anode gemessen ε_h Volt	Bemerkungen
30	0,182	+ 0,468	
60	0,197	0,483	
90	0,207	0,493	
120	0,215	0,501	
150	0,223	0,509	
165	0,227	0,513	
305	0,267	0,553	
330	0,273	0,559	
360	0,290	0,576	
390	0,317	0,603	
400	0,342	0,628	
410	0,699	0,985	
415	0,770	1,056	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 16,22 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
421	0,932	1,218	
430	1,039	1,325	
435	1,357	1,643	
440	1,407	1,693	
450	1,422	1,708	
460	1,416	1,702	
475	1,400	1,686	
510	1,382	1,668	
525	1,363	1,649	

Im Anodenraum angewandt: 46,76 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ = 36,45 g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 3,965 g Cu = 3,343 Amp.-Std. = 41,02 g K_3FeCy_6.
Also 88,86% Gesamtstromausbeute.

der Sauerstoffentwicklung bei demselben Potential wie am Nickel (vgl. Versuch 26): während der Sauerstoffentwicklung stieg das Potential noch ziemlich stark an und blieb dabei ungefähr um 100 Millivolt unter den am Nickel beobachteten Werten. Die zu Beginn der Elektrolyse an der Kupferanode auftretenden sehr edlen Potentiale sind auf die schon früher konstatierte Tatsache zurückzuführen, daß

das Kupfer in neutraler Ferrocyan-Ferricyanlösung als Lösungselektrode fungiert, die dabei ausgesandten Kupferionen treten mit den Ferrocyan- oder OH-Ionen zu einem Niederschlag zusammen, welcher in Form eines dichten, rotbraunen, sehr dünnen Ueberzuges die Elektrode umschließt. Ein derartiger Ueberzug konnte auch mit dem Auge auf der Kupferanode kurz nach Beginn der Elektrolyse wahrgenommen werden. Der Widerstand dieser anodischen Deckschicht war offenbar so groß, daß er die Anodenspannung während des Strom-

Tabelle 29. (Versuch 29.)

Anode: Kupfer. Stromstärke: 0,6 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,015 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
9	+ 1,217	+ 1,503	
40	0,223	+ 0,509	
50	0,203	0,489	
60	0,203	0,489	
90	0,210	0,496	
230	0,260	0,546	
240	0,276	0,562	
250	0,281	0,567	
254	0,294	0,580	
260	0,304	0,580	
270	0,396	0,590	
275	0,497	0,682	
280	0,548	0,783	
286	0,568	0,834	
290	0,582	0,854	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 25,73 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
300	0,588	0,868	
315	0,607	0,874	
340	0,629	0,893	
365	0,645	0,915	
		0,931	

Im Anodenraum angewandt: 46,76 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ = 36,45 g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 4,255 g Cu = 3,588 Amp.-Std. = 44,02 g K_3FeCy_6.
Also 82,80 % Gesamtstromausbeute.

durchganges um 1 Volt herauftrieb. Die geringe anodische Löslichkeit, die das Kupfer in neutraler Ferrocyan-Ferricyanlösung zeigt, macht in alkalischer Lösung vollkommener Passivität Platz. Demgemäß hörte bei unserem Versuche das Kupfer schon bald nach Beginn der Elektrolyse, nachdem durch die Oxydation so viel Alkali gebildet war, daß auch die Lösung in unmittelbarer Nähe der Anode

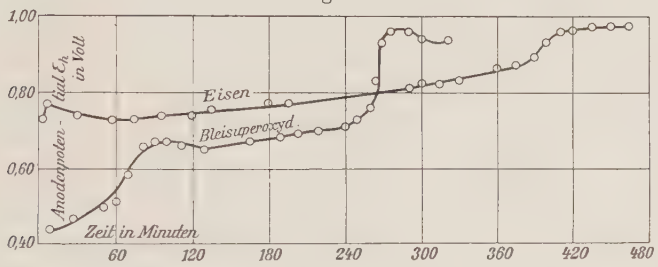
während des Stromdurchganges alkalisch blieb, auf, Kupferionen in Lösung zu senden. War die vollkommene Passivität der Kupferanode eingetreten, so blieb auch offenbar die Deckschicht nicht mehr bestehen. Dadurch wurde die Kupferanode freigelegt und der Vorgang

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

konnte bei demselben Potential weiterverlaufen wie unter entsprechenden Bedingungen am Nickel oder Platin.

Wesentlich andere Potentiale waren nun zu erwarten, wenn man die Oxydation an Anoden durchführte, welche nach den Ergebnissen der Polarisationsversuche des ersten Teils auch in alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung bei Stromdurchgang Deckschichten aufweisen.

Fig. 7.



Zwei derartige Versuche, an einer Eisen- und einer mit Bleisuperoxyd bedeckten Bleielektrode ausgeführt, sind in den Tabellen 30 und 31 enthalten. Ihr Potentialverlauf ist in Fig. 7 dargestellt.

Auch am Eisen beobachtet man (siehe Fig. 7), wenn auch in nicht so ausgeprägtem Maße wie am Kupfer, zu Beginn der Elektrolyse edlere Potentiale als im weiteren Verlauf der Elektrolyse. Während jedoch am Kupfer das Potential bald auf dieselben Werte herabsinkt, wie sie bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen an einer unangreifbaren Elektrode beobachtet werden, ist das beim Eisen nicht der Fall. Hier sinkt das Potential, dessen höchster Wert $\varepsilon_h = 0{,}780$ Volt um ca. 0,333 Volt edler ist als der von Nickel oder Platin in der gleichen Lösung, nur um 45 Millivolt im weiteren Verlauf der Elektrolyse und steigt dann allmählich wieder an. Am Eisen liegt also das Potential bei der Oxydation des Ferrocyanides dauernd um ca. 0,29 Volt höher als am Nickel, Kupfer und Platin. Dieses Verhalten der Eisenanode steht im Einklang mit der Anschauung, auf welche wir durch die Ergebnisse der Polarisationsversuche am Eisen geführt wurden.

Danach war anzunehmen, daß das Eisen in neutraler und alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösung imstande ist, mit kleiner Geschwindigkeit Ferroionen in Lösung zu senden, und daß diese Geschwindigkeit mit wachsendem Alkaligehalt stark abnimmt, jedoch niemals null wird. Da die in Lösung gehenden Eisenionen nun mit dem Ferrocyanid oder Ferricyanid zu einer unlöslichen Deckschicht zusammentreten,

Tabelle 30. (Versuch 30.)

Anode: Eisen. Stromstärke: 0,4 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,01 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
2	+ 0,450	0,736	
5	0,486	0,772	
7	0,494	0,780	
30	0,459	0,745	
60	0,449	0,735	
75	0,452	0,738	
95	0,453	0,739	
120	0,458	0,744	
135	0,468	0,754	
180	0,480	0,766	
195	0,484	0,770	
290	0,522	0,808	
300	0,527	0,813	
315	0,536	0,822	
330	0,546	0,832	
350	0,565	0,851	
360	0,571	0,857	
375	0,590	0,876	
390	0,612	0,898	
400	0,645	0,931	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 14,84 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
410	0,666	0,952	
420	0,674	0,960	
435	0,686	0,972	
450	0,687	0,973	
465	0,688	0,974	

Im Anodenraum angewandt: 44,46 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ = 34,66 g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 3,670 g Cu = 3,094 Amp.-Std. = 37,97 g K_3FeCy_6.
Also 91,28% Gesamtstromausbeute.

so wird die Elektrode dauernd mit einer Deckschicht umkleidet sein, die in neutraler Lösung aus Berliner- oder Turnbullsblau, in alkalischer Lösung aus Eisenoxyd besteht. Diese Deckschicht bietet, wie sich aus den Polarisationsversuchen ergab, in schwach alkalischen Lösungen dem Stromdurchgang größeren Widerstand als in stärker

alkalischen Lösungen. Aus diesem Grunde ist auch das Anodenpotential des Eisens in Versuch 30 anfangs höher als später. Die Deckschicht ist auch die Ursache dafür, daß die weitere Oxydation nicht, wie am Nickel, Platin und Kupfer, bei einem Potential verläuft, welches dem Gleichgewichtspotential der Lösung sehr nahe

Tabelle 31. (Versuch 31.)

Anode: Bleisuperoxyd. Stromstärke: 0,6 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,015 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
10	+ 0,162	+ 0,448	
20	0,171	0,457	
30	0,182	0,468	
40	0,196	0,482	
50	0,209	0,495	
60	0,228	0,514	
70	0,307	0,593	
80	0,369	0,655	
90	0,378	0,664	
100	0,374	0,664	
110	0,369	0,655	
130	0,364	0,650	
165	0,384	0,670	
190	0,399	0,685	
205	0,405	0,691	
220	0,410	0,696	
230	0,417	0,703	
240	0,425	0,711	
250	0,436	0,722	
260	0,476	0,752	
265	0,539	0,825	
270	0,645	0,931	
275	0,672	0,958	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 14,84 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$
280	0,666	0,952	
290	0,666	0,952	
300	0,662	0,948	
320	0,658	0,944	

Im Anodenraum angewandt: 44,46 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ = 34,66 g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 3,962 g Cu = 3,341 Amp.-Std. = 40,99 g K_3FeCy_6.
Also 84,56 % Gesamtstromausbeute.

liegt, sondern durchweg um 0,29 Volt höher ist als dieses. Dieser Spannungsverlust von 0,29 Volt wird durch den Uebergangswiderstand der Deckschicht verursacht. Auch das beim Beginn der Sauerstoffentwicklung herrschende Potential ist in Uebereinstimmung mit

den Versuchen von Foerster und Piguet[1]) um ca. 0,15 Volt höher als am Nickel.

Daß endlich auch an einer mit Bleisuperoxyd bedeckten Bleianode die Oxydation durch Deckschichtenbildung erschwert werden würde, war durch Versuch 18 und 19 wahrscheinlich gemacht. In Versuch 31 wurde eine Bleielektrode verwandt, die durch Formieren in Schwefelsäure mit einer Schicht von Bleisuperoxyd überzogen war. An einer solchen Elektrode verging, bevor sich eine anodische Deckschicht von erheblichem Widerstand gebildet hatte, offenbar einige Zeit, da das Anodenpotential sich zu Beginn der Elektrolyse nur wenig von den im gleichen Zeitpunkt am Nickel und Platin gemessenen Werten unterschied. 90 Minuten nach Beginn der Elektrolyse hatte jedoch das Potential der Bleianode bereits Werte erreicht, die um ca. 0,18 Volt edler waren als die im gleichen Zeitpunkt an unangreifbaren Elektroden gemessenen. Auch hier wurde wiederum ein geringes Absinken des Potentials im weiteren Verlauf der Elektrolyse beobachtet, das sich wiederholte, nachdem bei $\varepsilon_h = 0{,}958$ Volt die Sauerstoffentwicklung eingesetzt hatte. Man geht wohl nicht fehl, wenn man den Durchgang des Potentials durch ein Maximum in diesen beiden Fällen wiederum auf Veränderung der Dicke der die Elektrode umkleidenden Deckschicht zurückführt.

Die in den Versuchen 28 bis 31 an Anoden aus Platin, Kupfer, Eisen und Bleisuperoxydblei gefundenen Ausbeuten sind in Uebersicht 4 in gleicher Weise zusammengestellt wie die Ausbeuten am Nickel in Uebersicht 3. In Uebersicht 4 sind die Resultate einiger Versuche mit aufgenommen, die an Eisen, Platin und Bleisuperoxyd mit anderen Stromdichten als die Versuche 29 bis 31 ausgeführt wurden. Die Versuche sind mit den Nummern 29a, 30a und 31a bezeichnet.

Die in Uebersicht 4 in der 5. Spalte aufgeführte Menge des zur Oxydation gelangten Ferrocyankaliums ist für die verschiedenen Versuche nicht ganz die gleiche. Da diese Differenzen jedoch nicht in der Konzentration, sondern im Volumen der angewandten Ferrocyanidlösung, welches bei den Versuchen zwischen 200 bis 220 ccm schwankte, ihre Ursache haben, so sind die Versuche trotzdem untereinander vergleichbar. Dabei ist jedoch zu beachten, daß nur die mit gleicher Stromdichte ausgeführten Versuche unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt sind. Betrachten wir z. B. die mit

[1]) l. c.

einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm an den verschiedenen Metallen ausgeführten Versuche, so ergeben diese eine Gesamtstromausbeute:

am Nickel . . . . . 80,57 % (Versuch 25)
„ Platin . . . . . 78,03 „ („ 28a)
„ Bleisuperoxyd . . 79,78 „ („ 31a)

Die an den verschiedenen Anoden gefundenen Stromausbeuten weichen also sehr wenig voneinander ab.

Uebersicht 4.

Nr. des Versuchs	Anodenmaterial	Stromdichte Amp./qcm	Gesamt-Stromausbeute %	g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ angewandt	Beim Beginn der Sauerstoffentwicklung enthielt der Anodenraum noch g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$	Es wurden also mit 100 % Stromausbeute oxydiert	
						g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$	% des angew. $K_4FeCy_6 . 3H_2O$
28	Platin	0,01	88,86	46,76	3,75	43,19	92,38
28a	„	0,02	78,03	41,97	5,86	36,11	84,08
29	Kupfer	0,015	82,80	46,76	5,66	41,10	87,90
30	Eisen	0,01	91,28	44,46	3,12	41,34	92,98
30a	„	0,015	81,07	44,46	6,23	38,23	85,99
31	Bleisuper-	0,015	84,56	44,46	3,12	41,34	92,98
31a	oxyd	0,02	78,78	42,14	5,54	37,60	89,23

Dasselbe finden wir bei Vergleich der mit der Stromdichte 0,015 Amp./qcm ausgeführten Versuche, wo die Gesamtstromausbeuten betrugen:

am Nickel . . . . . 83,06 % (Versuch 26)
„ Kupfer . . . . . 82,80 „ („ 29)
„ Eisen . . . . . 81,04 „ („ 30)
„ Bleisuperoxyd . . 84,56 „ („ 31)

Auch bei der Stromdichte 0,015 Amp./qcm sind also die Differenzen der Gesamtstromausbeuten an den verschiedenen Anodenmaterialien gering.

Die geringen Schwankungen der Stromausbeuten, die bei gleicher Stromdichte an verschiedenen Anodenmaterialien gefunden wurden, beruhen nun wahrscheinlich auf kleinen Differenzen in der Rührgeschwindigkeit oder sonstigen Versuchsfehlern bei den verschiedenen Versuchen. Diese Annahme wird dadurch nahegelegt, daß, wenn man die an verschiedenen Metallen bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen

Stromausbeuten miteinander vergleicht, diese nicht immer in demselben Sinne voneinander abweichen. So betrug z. B. die Stromausbeute:

			am Ni	am PbO_2
bei einer Stromdichte von	0,02	Amp./qcm	80,57 %	78,78 %
„ „ „ „	0,015	„	83,06 „	84,56 „

Bei der Stromdichte 0,02 Amp./qcm ist die Stromausbeute am Nickel, bei 0,015 Amp./qcm dagegen am Bleisuperoxyd höher. Es wurden ferner gefunden die Stromausbeuten:

			am Ni	am Fe
bei einer Stromdichte von	0,015	Amp./qcm	83,06 %	81,07 %
„ „ „ „	0,010	„	90,49 „	91,28 „

Schließlich sei noch bemerkt, daß auch an derselben Anode unter gleichen Bedingungen ausgeführte Versuche Ausbeuteschwankungen bis zu 2 % ergaben. Man wird sich also mit dem experimentellen Befund nicht in Widerspruch setzen, wenn man annimmt, daß bei absolut gleichen Versuchsbedingungen die Oxydation des Ferrocyankaliums an allen hier untersuchten Anodenmaterialien mit derselben anodischen Stromausbeute verläuft, und zwar ist das auch an den Anoden der Fall, welche sich im Verlauf der Elektrolyse mit Deckschichten umkleiden. Daß die für die Entsendung der Metallionen aus derartigen Elektroden aufgewandte Stromarbeit sehr klein ist und innerhalb der Versuchsfehler liegt, ergibt sich z. B. daraus, daß an der mit einer Deckschicht umkleideten Bleisuperoxydelektrode bei der Stromdichte 0,015 Amp./qcm eine etwas größere Stromausbeute gefunden wurde als unter gleichen Bedingungen am Nickel. Das Potential, bei dem die anodische Sauerstoffentwicklung begann, lag an allen untersuchten Anoden so hoch über dem für den Vorgang:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

erforderlichen Werte, daß niemals eine gleichzeitige Sauerstoffentwicklung die anodische Stromausbeute, solange genügend $FeCy_6''''$ noch in der Anodennähe vorhanden war, minderte.

Der Umstand, daß die Stromausbeute, mit welcher das Ferrocyanid an den verschiedenen Anoden zu Ferricyanid oxydiert wurde, unter identischen Bedingungen annähernd die gleiche war, ist uns ein weiterer Beweis, daß die Geschwindigkeit des Vorganges:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

vom Anodenmaterial unabhängig ist, und daß also von einem katalytischen Einfluß des letzteren auf diesen Vorgang keine Rede sein kann.

Legen wir uns nun auf Grund der obigen Versuche die Frage vor, welchem von den untersuchten Anodenmaterialien man für die technische elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums den Vorzug geben soll, so wird die Verwendung des Nickels als Anode wohl am zweckmäßigsten sein. Dieses ist von den hier verwandten Metallen außer dem teuren Platin das einzige, welches, wenn man von einer neutralen Ferrocyanidlösung ausgeht, von vornherein im Elektrolyten unlöslich ist, so daß man vermutlich beliebig lange Zeit dieselben Anoden für den Prozeß verwenden kann. Verzichtet man darauf, von neutralen Ferrocyanidlösungen auszugehen, und benutzt man von vornherein einen schwach alkalischen Elektrolyten, so wird man auch an Anoden aus Kupfer arbeiten können. Die Verwendung von Eisen oder Blei dagegen wird auch im letzteren Falle unzweckmäßig sein, da sie infolge der höheren Anodenspannung, bei der an diesen Metallen die Oxydation verläuft, eine höhere Klemmenspannung der Zelle in sich schließt.

5. Der Einfluß der Temperatur des Elektrolyten auf die anodische Stromausbeute.

Da der Vorgang:

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

bei einem Potential verläuft, bei dem, genügende Ferrocyanidkonzentration an der Anode vorausgesetzt, gleichzeitige anodische Sauerstoffentwicklung nicht eintritt, so ist es wahrscheinlich, daß Temperaturerhöhung einen günstigen Einfluß auf die Stromausbeute bei diesem Prozeß ausübt, da Temperatursteigerung die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht, so daß die Verarmung des Elektrolyten in der Anodennähe an $FeCy_6''''$, welche das Auftreten einer gleichzeitigen Sauerstoffentwicklung ermöglicht, bei höherer Temperatur bei kleinerer Ferrocyanidkonzentration der Lösung auftreten wird als bei niederer Temperatur. Demgemäß ergab sich auch aus den in Tabelle 4 wiedergegebenen, an einer Goldanode gemessenen Stromdichtepotentialkurven, daß die Polarisierbarkeit der Goldanode durch Temperatursteigerung verringert wird. Schließlich ist auch noch zu bedenken, daß bei gesteigerter Temperatur ohne Zweifel der Zerfall, den Ferricyanid in alkalischer Lösung erleidet, in größerem Maße stattfinden wird als bei niederer Temperatur.

Die nachfolgenden Versuche hatten den Zweck, die Wirkungsweise aller dieser Faktoren bei verschiedenen Temperaturen kennen

zu lernen und die Temperatur festzustellen, bei welcher die elektrolytische Ferricyanidgewinnung mit einem Optimum der Stromausbeute verläuft.

Zur Ausführung der Ausbeuteversuche wurde die Versuchs-

Tabelle 32. (Versuch 32.)

Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 18° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
5	0,187	0,473	
27	0,205	0,491	
132	0,264	0,550	
152	0,290	0,576	
163	0,352	0,638	
170	0,804	1,091	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 29,29 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
175	1,389	1,675	
220	1,469	1,755	
245	1,459	1,745	

Im Anodenraum angewandt: 41,97 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O = 32,72$ g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 4,053 g Cu = 3,417 Amp.-Std. = 41,93 K_3FeCy_6.
Also 78,03% Gesamtstromausbeute.

Tabelle 33. (Versuch 33.)

Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 40° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

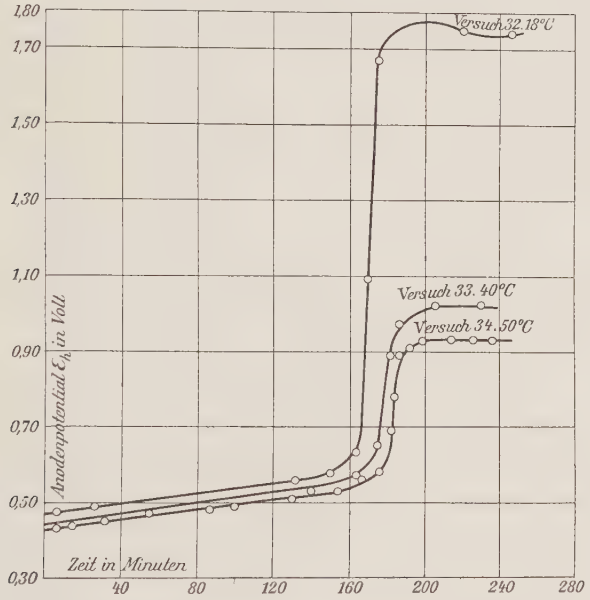
Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
5	0,147	0,433	
15	0,151	0,437	
140	0,242	0,528	
165	0,276	0,562	
175	0,362	0,648	
182	0,624	0,890	
185	0,684	0,970	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 18,60 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
205	0,754	1,040	
230	0,754	1,040	

Im Anodenraum angewandt: 41,97 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O = 32,72$ g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 3,792 g Cu = 3,198 Amp.-Std. = 39,24 g K_3FeCy_6.
Also 83,39% Gesamtstromausbeute.

anordnung der beiden vorhergehenden Abschnitte benutzt. Als Anodenlösung dienten 200 bis 220 ccm ca. 0,5 m-Ferrocyankaliumlösung, als Kathodenlösung ca. 0,1 n-Kalilauge. In den Tabellen 32 bis 36 sind die Ausbeuteversuche an einer Platinanode bei den Temperaturen 18, 40, 50, 60 und 70° C. zusammengestellt.

Die Resultate der Potentialmessungen von Versuch 32 bis 34 sind in Fig. 8, die von Versuch 35 und 36 in Fig. 9 graphisch dargestellt. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, ist das Anodenpotential bei dem bei 18° ausgeführten Versuch 32 während der ersten 160 Minuten um ca. 35 Millivolt edler als bei den bei 40 und 50° ausgeführten

Fig. 8.



Versuchen 33 und 34. Bei den beiden letzteren liegen die Potentiale vor Beginn der Sauerstoffentwicklung ungefähr auf gleicher Höhe. Das Potential, bei dem die Sauerstoffentwicklung stattfindet, wird durch Temperatursteigerung, wie man sieht, sehr stark erniedrigt. Erhöhung der Temperatur von 18 auf 40° erniedrigte das Potential der Sauerstoffentwicklung um ungefähr 0,7 Volt, bei 50° lag dasselbe nochmals um 0,1 Volt tiefer. Man sieht ferner aus Fig. 8, daß bei höherer Temperatur die Potentialkurve in einem späteren Zeitpunkt nach oben abbiegt als bei niederer Temperatur, d. h. daß die Konzentration der Lösung an Ferrocyanid, bei der die Sauerstoffentwick-

lung beginnt, mit steigender Temperatur kleiner wird. Dies ergibt sich auch aus den in den Tabellen verzeichneten analytisch ermittelten Konzentrationen, bei denen der Beginn der Sauerstoffentwicklung beobachtet wurde. Diese betrugen bei 18° 29,29, bei 40° 18,60 und bei 50° 14,84 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.

Während also Temperaturerhöhung des Elektrolyten bis zu 50° im Sinne einer Potentialerniedrigung und Ausbeuteverbesserung wirkt, ergaben die bei 60 und 70° ausgeführten Versuche ungünstigere

Tabelle 34. (Versuch 34.)

Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 50° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

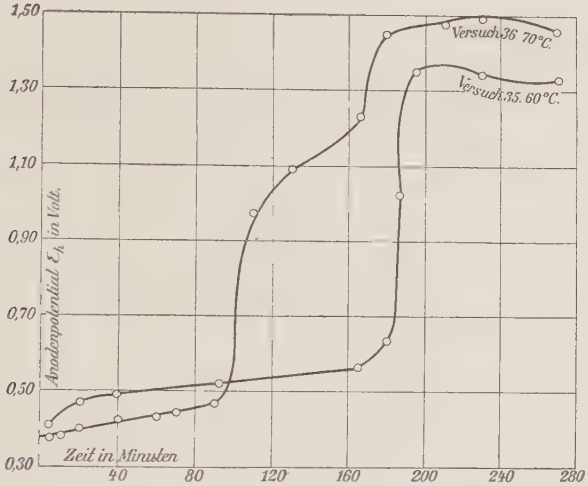
Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
7	0,147	0,433	
32	0,161	0,447	
55	0,181	0,467	
85	0,196	0,482	
100	0,205	0,491	
130	0,224	0,510	
156	0,252	0,538	
167	0,272	0,558	
177	0,302	0,588	
182	0,403	0,689	
184	0,503	0,789	
187	0,604	0,890	
192	0,624	0,910	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 14,84 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
199	0,634	0,920	
216	0,642	0,928	
225	0,644	0,930	
237	0,644	0,930	

Im Anodenraum angewandt: 42,24 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O = 32,93$ g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 3,683 g Cu = 3,105 Amp.-Std. = 38,10 g K_3FeCy_6.
Also 86,42% Gesamtstromausbeute.

Resultate. Bei 70° begann bereits nach 90 Minuten (siehe Fig. 9) das Potential sehr stark anzusteigen, zwischen 100 und 160 Minuten wurde der Anstieg nochmals etwas schwächer. Die Sauerstoffentwicklung begann nach 165 Minuten, was in einem nochmaligen schnellen Anwachsen des Potentials und darauffolgendem Uebergang der Potentialkurve in ein annähernd horizontales Stück zum Ausdruck kam. Der lange vor Beginn der Sauerstoffentwicklung beobachtete starke Potentialanstieg, der 90 Minuten nach Einschalten des Stromes ein-

setzte, findet in folgenden Erscheinungen seine Aufklärung. Kurze Zeit, nachdem das starke Anwachsen des Potentials eingetreten war,

Fig. 9.



begann sich der Elektrolyt schwach zu trüben unter Ausscheidung kleiner Mengen eines rotbraunen Niederschlages. Die Anode selbst war nach der Elektrolyse mit einem goldglänzenden dünnen Ueberzug

Tabelle 35. (Versuch 35.)

Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 60° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	$\mathcal{E}_h$ Volt	
5	0,122	0,408	
20	0,180	0,466	
45	0,196	0,482	
92	0,232	0,518	
165	0,269	0,555	
180	0,346	0,632	
185	0,744	1,030	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 32,65 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
195	1,064	1,350	
230	1,054	1,340	
270	1,039	1,325	

Im Anodenraum angewandt: 42,24 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ = 32,93 g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 4,262 g Cu = 3,594 Amp.-Std. = 44,09 g K_3FeCy_6.
Also 74,68 % Gesamtstromausbeute.

vollkommen bedeckt, welcher sich leicht in Salzsäure löste und als Eisenoxyd identifiziert wurde. Der Uebergangswiderstand des vermutlich elektroosmotisch [1]) an die Anode gepreßten Eisenoxydniederschlages war nun offenbar die Ursache für den frühzeitigen starken Anstieg des Anodenpotentials. Demgemäß fand auch die Sauerstoffentwicklung bei einem viel höheren Potential statt, als man nach den Versuchen bei 40 und 50° erwarten sollte. Das Auftreten einer Ausscheidung von Eisenoxyd im Elektrolyten war in dem bei 60° ausgeführten Versuch 35 nicht mehr zu beobachten, jedoch konnte

Tabelle 36. (Versuch 36.)

Anode: Glattes Platin. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 70° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	An der Anode gemessen		Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt	
3	0,096	0,382	
10	0,102	0,388	
24	0,114	0,400	
40	0,130	0,416	
60	0,148	0,434	
70	0,155	0,441	
90	0,179	0,465	
110	0,693	0,979	
130	0,805	1,091	
165	0,958	1,244	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 45,51 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.
180	1,171	1,457	
210	1,192	1,478	
230	1,202	1,488	
275	1,171	1,457	

Im Anodenraum angewandt: 41,15 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O = 32,08$ g K_3FeCy_6.
Im Coulometer abgeschieden: 4,406 g Cu = 3,715 Amp.-Std. = 45,58 g K_3FeCy_6.
Also 70,38% Gesamtstromausbeute.

nach der Elektrolyse auf der Anode, zwar nicht mit dem Auge, aber analytisch, wiederum Eisenoxyd nachgewiesen werden. Bei Versuch 35 war offenbar die Eisenoxydschicht auf der Anode nur außerordentlich dünn. Sie genügte jedoch, um auch hier das Potential, bei dem die Sauerstoffentwicklung möglich war, gegenüber dem Versuch 34 um ca. 0,5 Volt heraufzusetzen. Auch die Konzentration des Elektrolyten an Ferrocyanid, bei der die Sauerstoffentwicklung begann, wird durch

[1]) Vgl. E. Müller und F. Spitzer, Zeitschr. anorg. Chemie **50**, 321 (1906).

den anodischen Eisenoxydniederschlag stark erhöht, sie betrug bei 60° 32,65 g $K_4FeCy_6.3H_2O$ p. L., bei 70° 45,51 g $K_4FeCy_6.3H_2O$; dieselbe war gegenüber dem bei 50° ausgeführten Versuch also auf ca. das Doppelte bezw. Dreifache gestiegen. Auf welchen Ursachen die Ausscheidung von Eisenoxyd während der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyankaliums bei höherer Temperatur beruht, kann auf Grund dieser Versuche nicht entschieden werden. Wir werden darauf in einem späteren Abschnitt, der der Untersuchung des Verhaltens alkalischer Ferricyanidlösungen gewidmet ist, zurückkommen.

Die bei den Versuchen 32 bis 36 erhaltenen Ausbeutezahlen sind in Uebersicht 5 zusammengestellt.

Uebersicht 5.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C.	Gesamtstromausbeute %	Gramm $K_4FeCy_6.3H_2O$ angewandt	Beim Beginn der Sauerstoffentwicklung enthielt der Anodenraum noch g $K_4FeC_6.3H_2O$	Es wurden also mit 100 % Stromausbeute oxydiert	
					Gramm $K_4FeCy_6.3H_2O$	% des angewandten $K_4FeCy_6.3H_2O$
32	18	78,04	41,97	5,86	36,11	84,08
33	40	83,39	41,97	3,72	38,25	91,14
34	50	86,46	42,24	2,97	39,27	92,97
35	60	74,68	42,24	6,53	35,71	84,54
36	70	70,38	41,15	9,10	32,05	77,88

Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute geht aus Uebersicht 5 klar hervor: Steigerung der Temperatur von 18 auf 50° erhöht die Gesamtstromausbeute von 78,03 % auf 86,46 %, während noch höhere Temperatur des Elektrolyten die Ausbeute sehr stark sinken läßt.

6. Die Herstellung von festem Ferricyankalium auf elektrolytischem Wege.

Geht man bei der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyankaliums von verdünnteren Ferrocyankaliumlösungen aus, als in den vorhergehenden Abschnitten benutzt wurden, so wird die Gesamtstromausbeute mit zunehmender Verdünnung der Ausgangslösung schnell sinken, da die sekundäre Sauerstoffentwicklung ungefähr immer bei derselben Ferrocyanidkonzentration der Anodenlösung beginnen wird.

Der Bruchteil des insgesamt oxydierten Ferrocyanides, der mit 100 % Stromausbeute in Ferricyanid überführt wird, wird mit sinkender Konzentration abnehmen und damit auch die Gesamtstromausbeute kleiner werden. Diese Vermutung konnte an einigen an Nickel und Platin ausgeführten Versuchen, bei denen der Anodenraum mit einer 0,25 m-Ferrocyankaliumlösung beschickt war, bestätigt werden. In diesem Falle ergab sich nämlich bei der Stromdichte 0,02 Amp./qcm bei 18° C. an Nickel eine Gesamtstromausbeute von 65,60 %, an Platin eine solche von 67,65 %, während unter den gleichen Verhältnissen eine 0,5 m-Ferrocyanidlösung sich mit 80,57 bzw. 78,03 % Gesamtstromausbeute zu Ferricyanid oxydieren ließ.

Man wird also auch erwarten dürfen, daß Lösungen, die konzentrierter als 0,5 m sind, noch größere Stromausbeuten liefern als die früheren Versuche. Dieses ist auch in der Tat der Fall. Da man nun, wie ja verschiedentlich dargetan, bei der anodischen Oxydation von Ferrocyankalium immer stark alkalische Ferricyankaliumlösungen erhält, und da die Gewinnung des festen Ferricyankaliums aus diesen durch Eindampfen wegen auftretenden Zersetzungen mit großen Verlusten an Ferricyanid verknüpft ist, so muß das Hauptbestreben darauf gerichtet sein, bei dem elektrolytischen Prozeß direkt im Anodenraum festes Ferricyankalium zu gewinnen, so daß die durch das Eindampfen der alkalischen Lösungen unvermeidlichen Verluste nicht eintreten.

Zunächst erschien es zweckmäßig, sich über die Löslichkeitsverhältnisse des Ferro- und Ferricyankaliums gegenüber Wasser und Kalilauge zu orientieren, um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen an der Anode das Ferricyanid auskristallisieren kann. Zu diesem Behufe wurde die Löslichkeit des Ferrocyankaliums in Wasser und Kalilauge, die Löslichkeit des Ferricyankaliums in Wasser und Kalilauge und die Löslichkeit des Ferrocyankaliums in neutralen und alkalischen gesättigten Ferricyankaliumlösungen bei 25° C. bestimmt. Zur Herstellung der Lösungen dienten Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt. Während des Versuches wurde der Kolbeninhalt dauernd durch einen mit Elektromotor betriebenen Glasrührer bewegt, der durch einen Stopfen, der den Kolben luftdicht abschloß, in der üblichen Weise durchgeführt war. Die angewandte Kalilauge war chloridfrei und enthielt nur Spuren von Karbonat, das Ferrocyankalium und Ferricyankalium war aus den reinen Handelsprodukten durch einmaliges Umkristallisieren gewonnen. Das Ferrocyankalium wurde, wie immer, titrimetrisch mit Permanganat bestimmt, und das Ferri-

cyankalium nach der von E. Müller und O. Diefenthäler[1]) modifizierten Mohrschen Methode mit Thiosulfat titriert. Nachdem der Titer der Lösung bei Gegenwart des Salzes als Bodenkörper konstant geworden war, wurde nochmals fein gepulvertes Salz zugesetzt und nach weiterem halbstündigen Rühren die Konstanz des Titers geprüft. Zur Entnahme der Proben diente eine genau geeichte Pipette, die sorgfältig getrocknet und angewärmt war. Um das Aufsaugen von festen Salzteilchen in die Pipette zu verhindern, war an diese ein Glasrohr mit Glaswollefilter angesetzt. Während der Bestimmungen

Tabelle 37.

Löslichkeit des Ferrocyankaliums in Wasser und Kalilauge bei $25 \pm 0{,}2^0$ C.

Lösungsmittel	Bodenkörper: $K_4FeCy_6 . 3H_2O$	
	Gramm $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ pro Liter Lösung	Mol $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ pro Liter Lösung
Wasser	319,4	0,7555
0,09984 n-KOH	308,5	0,7298
0,2496 n-KOH	283,5	0,6705
0,4963 n-KOH	247,1	0,5844
0,7036 n-KOH	217,4	0,5142
0,9415 n-KOH	184,8	0,4371
1,395 n-KOH	132,1	0,3125
1,883 n-KOH	86,12	0,2037

befanden sich die Kolben im Thermostaten, dessen Temperatur $25 \pm 0{,}2^0$ C. betrug. Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen sind in den Tabellen 37 bis 39 enthalten.

In Tabelle 39 findet man die Löslichkeit von Ferrocyankalium und Ferricyankalium in Wasser und Kalilauge. Zu den Löslichkeitsversuchen dieser Tabelle wurden die Lösungen der in Tabelle 38 mitgeteilten Versuche benutzt; es wurde also zu der betreffenden gesättigten Ferricyanidlösung, in welcher sich festes Ferricyankalium als Bodenkörper befand, fein gepulvertes Ferrocyankalium gesetzt, und bei Gegenwart beider Salze als Bodenkörper bis zu konstantem Titer gerührt, wobei von dem gelösten Ferricyanid etwas auf Kosten des in Lösung gehenden Ferrocyanides auskristallisierte.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen geht zunächst hervor, daß

[1]) l. c.

bei der anodischen Oxydation einer in der Kälte gesättigten Ferrocyankaliumlösung niemals Ferricyankalium im Anodenraum direkt auskristallisieren wird. Eine bei 25° gesättigte wäßrige Ferrocyankaliumlösung enthält 319,4 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L. Bei voll-

Tabelle 38.

Löslichkeit des Ferricyankaliums in Wasser und Kalilauge bei 25 ± 0,2° C.

Lösungsmittel	Bodenkörper: K_3FeCy_6	
	Gramm K_3FeCy_6 pro Liter Lösung	Mol K_3FeCy_6 pro Liter Lösung
Wasser	383,5	1,164
0,4687 n-KOH	342,7	0,040
0,9628 n-KOH	302,3	0,9200
1,949 n-KOH	215,1	0,6527

ständiger Oxydation würde man im Anodenraum eine Lösung erhalten, die 249,0 g K_3FeCy_6 p. L. enthielte, und die nach den Ergebnissen der früheren Versuche (vgl. z. B. Versuch 25) an KOH 0,4 bis 0,5-n wäre. Eine solche Lösung liegt aber, wie ein Blick in Tabelle 38 lehrt, noch weit unter der Sättigungskonzentration des

Tabelle 39.

Löslichkeit von Ferricyankalium und Ferrocyankalium in Wasser und Kalilauge bei 25 ± 0,2° C.

Lösungsmittel	Bodenkörper: K_3FeCy_6 und $K_4FeCy_6 . 3H_2O$			
	Gramm K_3FeCy_6 pro Liter Lösung	Mol K_3FeCy_6 pro Liter Lösung	Gramm $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ pro Liter Lösung	Mol $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ pro Liter Lösung
Wasser	338,1	1,026	79,02	0,1869
0,4687 n-KOH	309,0	0,9376	66,64	0,1576
0,9628 n-KOH	275,3	0,8353	55,19	0,1305
1,949 n-KOH	200,8	0,6093	35,95	0,0850

Ferricyankaliums. Anderseits ergibt sich aus Tabelle 39, daß alkalische gesättigte Ferricyankaliumlösungen so viel Ferrocyankalium aufzunehmen vermögen, daß noch eine anodische Oxydation mit 100% Stromausbeute möglich ist. In Versuch 25 begann die anodische

Sauerstoffentwicklung bei einem Ferrocyangehalt der Lösung von 34,63 g $K_4FeCy_6.3H_2O$ p. L. Eine an Ferro- und Ferricyanid gesättigte 1,949-n KOH enthält noch 35,95 g $K_4FeCy_6.3H_2O$ p. L. Man wird also die anodische Oxydation wahrscheinlich mit 100 % Stromausbeute so weit treiben können, bis eine Lösung dieser Zusammensetzung an der Anode erhalten ist. Zu diesem Zwecke müßte man, ausgehend von einer gesättigten Ferrocyanidlösung als Anodenlauge während der Oxydation dauernd durch Zusatz von Ferrocyanidpulver den Anolyten an diesem Salze gesättigt halten, und es müßten sich dann im Verlauf der Elektrolyse die Ferricyanidkristalle ausscheiden.

Es stellte sich in der Tat heraus, daß die elektrolytische Darstellung größerer Mengen festen Ferricyankaliums mit sehr guter Stromausbeute möglich ist. Dieses illustriert der in Tabelle 40 wiedergegebene Versuch 37, der bei 25° C. ausgeführt wurde. Zu dem Versuch wurde derselbe Apparat benutzt, wie zu den früheren Ausbeutebestimmungen. Der Anodenraum wurde mit 200 ccm gesättigter, der Kathodenraum mit 100 ccm halbgesättigter Ferrocyanidlösung beschickt. Die Anodenlösung wurde durch dauernden Zusatz gepulverten Ferrocyankaliums gesättigt an diesem Salz gehalten, die Stromdichte betrug 0,02 Amp./qcm. Während der Elektrolyse wurde von Zeit zu Zeit das Anodenpotential gemessen. Da die Verfolgung des Prozesses mit Hilfe des Anodenpotentials im technischen Betrieb nicht angängig ist, wurde, um eine technische Kontrolle der Elektrolyse durchzuführen, wenige Millimeter von der Anode entfernt, ein Nickeldraht, der, damit er nicht als Mittelleiter fungierte, von einem Glasrohr umgeben war, in den Elektrolyten eingetaucht und zwischen dieser Hilfselektrode und der Anode mit einem empfindlichen Voltmeter die Klemmenspannung gemessen.

Nachdem die Elektrolyse 7 Stunden 25 Minuten im Betrieb war, begann das Ferricyankalium in kleinen Kristallen sich auszuscheiden. Von diesem Zeitpunkt ab begann nun das Anodenpotential, das bis dahin langsam und regelmäßig angestiegen war, stark auf und nieder zu schwanken. Diese Schwankungen beruhten vorwiegend darauf, daß das Ferricyankalium Neigung zeigte, auf der Anode auszukristallisieren und so deren Fläche zu verringern. Es mußte deshalb die Anode von Zeit zu Zeit mit einem Spatel abgekratzt werden. Wurde dieses versäumt, so passierte es sehr leicht, daß das Anodenpotential plötzlich bis zur Sauerstoffentwicklung hinaufschnellte. Dieses trat bei hier nicht wiedergegebenen Vorversuchen häufig ein. Die

Schwankungen des Anodenpotentials kommen auch befriedigend bei den Messungen der Klemmenspannung zwischen Hilfselektrode und Anode zum Ausdruck, wie aus Tabelle 40 ersichtlich ist. Stieg die Klemmenspannung, deren Wert zwischen 0,075 bis 0,095 Volt schwankte,

Tabelle 40. (Versuch 37.)

Anode: Nickel. Stromstärke: 0,8 Amp. Temperatur: 25° C.
Stromdichte: 0,02 Amp./qcm.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	An der Anode gemessen		Klemmenspannung zwischen Anode u. Hilfselektrode	Gehalt der Anodenlösung in g p. L. an			Bemerkungen
	EMK Volt	ε_h Volt		K_3FeCy_6	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	KOH	
1 Std. 15 Min.	0,206	0,492	0,075				
2 „ 10 „	0,220	0,506					
4 „ 10 „	0,254	0,540	0,081				
5 „ 35 „	0,276	0,562					
5 „ 55 „	0,284	0,570	0,080	278,54	90,81	20,75	
7 „ — „	0,302	0,588					
7 „ 25 „	0,316	0,602	0,083				← Beginn der Ausscheidung von Ferricyanidkristallen im Anodenraum
8 „ 5 „	0,343	0,629					
8 „ 35 „	0,347	0,633	0,079				
9 „ 10 „	0,379	0,665	0,093				
9 „ 25 „	0,363	0,649					
9 „ 35 „	0,353	0,639	0,083				
9 „ 45 „	0,357	0,643					
9 „ 55 „	0,363	0,649	0,086				
10 „ 5 „	0,393	0,679	0,100				
10 „ 7 „	0,343	0,699	0,114				
10 „ 10 „	0,397	0,679	0,106				
10 „ 15 „	0,347	0,629	0,081	302,86	46,82	34,00	
10 „ 20 „	0,393	0,683					
12 „ 10 „	0,413	0,633	0,080				
12 „ 15 „	0,393	0,679	0,097				
12 „ 25 „	0,413	0,699	0,109	289,87	43,82	46,36	
12 „ 35 „	0,359	0,645	0,066				
14 „ 15 „	0,393	0,679	0,108				
14 „ 40 „	0,444	0,730	0,118	271,10	41,48	58,28	
14 „ 50 „	0,474	0,760					
14 „ 55 „	0,494	0,780	0,159				
15 „ — „	0,504	0,790					
15 „ 8 „	0,518	0,804	0,170	267,32	20,90	60,93	← Beginn der Sauerstoffentwicklung. Gehalt der Lösung: 20,90 g $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$
15 „ 20 „	0,538	0,824					
15 „ 30 „	0,544	0,830	0,168				

über 0,100 Volt, so war das ein Zeichen, daß wiederum Ferricyanid auf der Anode auskristallisiert war. Nach 14 Stunden 40 Minuten wurde, da über ein Drittel des Anodenraumes mit auskristallisiertem

Ferricyanid angefüllt war, mit dem Zusatz festen Ferrocyanides aufgehört. Die Sauerstoffentwicklung begann bei einem Potential, welches nur etwa 0,125 Volt über dem mittleren Potential lag, bei dem die Oxydation in den letzten 5 Stunden verlaufen war. Auch hier kommt der Potentialanstieg in der Klemmenspannung zwischen Hilfselektrode und Anode gut zum Ausdruck, welche 0,170 Volt betrug. Die Aenderung in der Zusammensetzung des Anolyten ist aus den in der Tabelle 40 angegebenen Analysenresultaten ersichtlich. Mit wachsendem Alkaligehalt des Elektrolyten sinkt der Ferri- und Ferrocyanidgehalt der Lösung. Der Zusatz von Ferrocyanid wurde unterbrochen, als die Anodenlösung noch 41,48 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L. und 58,28 g KOH p. L. enthielt. Die Sauerstoffentwicklung begann, als noch 20,90 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L. vorhanden waren. Man hätte also die Elektrolyse voraussichtlich noch lange mit 100 % Stromausbeute fortsetzen können. Die Berechnung der Gesamtstromausbeute des Versuchs ergab folgendes:

Die Lösung, einschließlich der zur Analyse entnommenen Proben enthielt	74,06 g K_3FeCy_6
In Form von Kristallen wurden gewonnen	70,81 „ „
Also insgesamt gewonnen	144,87 g K_3FeCy_6

Im Coulometer abgeschieden 14,86 g Kupfer = 12,56 Amp.-Std. = 154,07 g K_3FeCy_6. Die Gesamtstromausbeute beträgt also 94,03 %.

Die Stromausbeute ist also bei dieser Art der Darstellung des Ferricyanides eine sehr günstige. Ohne Zweifel wäre man, wenn man die Elektrolyse so lange unter dauerndem Zusatz von festem Ferrocyanid fortgesetzt hätte, bis der ständig wachsende Alkaligehalt der Anodenlösung die Löslichkeit des Ferrocyanides so weit heruntergesetzt hätte, daß Sauerstoffentwicklung eingetreten wäre, zu noch höheren Stromausbeuten gelangt. Man hätte in diesem Falle auch noch einen viel größeren Betrag des insgesamt gebildeten Ferricyanides in Form des festen Salzes gewinnen können, als dieses in Versuch 37 der Fall war, wo 48,9 % der Gesamtproduktion kristallisiert erhalten wurden.

Das auf diese Weise erhaltene kleinkristallisierte Ferricyankalium ist ein Produkt von hoher technischer Reinheit, sofern das als Ausgangsmaterial verwandte Ferrocyanid rein ist. Die bei dem Prozeß erhaltene, stark alkalische Ferricyanidlösung wird man zweckmäßig nicht direkt eindampfen, da dann große Verluste an Ferricyanid auftreten, sondern man wird dieselbe mit dem Kalium-Calcium-Doppel-

salz unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Abstumpfen des freien Alkalis verrühren, welches gemäß der Gleichung:

$$CaK_2FeCy_6 + 2KOH + CO_2 = K_4FeCy_6 + CaCO_3 + H_2O$$

erfolgt. Dabei wird man so viel Wasser zusetzen müssen, daß weder Ferrocyanid noch Ferricyanid in den Niederschlag gehen, sondern allein Calciumkarbonat. Die so erhaltene Lösung wird man nach Abfiltrieren des Calciumkarbonates zweckmäßig wiederum in den elektrolytischen Prozeß zurückkehren lassen. Führt man die elektrolytische Oxydation an Nickelelektroden aus, so ist von großer Wichtigkeit, daß die Ausgangslösung außer Alkali keine Verunreinigungen enthält. Vor allem ist ein Chloridgehalt des Anolyten auf die Nickelanode von sehr schädlicher Wirkung, indem dieser auf das Nickel in gleicher Weise, wie das von Haber und Goldschmidt[1]) am Eisen gezeigt wurde, einen stark aktivierenden Einfluß ausübt. Es wird also, wenn man die Elektrolyse in einer Ferrocyankaliumlösung ausführt, die Chlorkalium enthält, die Anode Nickelionen entsenden, infolgedessen sich mit einer Deckschicht von Nickelferrocyanid umkleiden und daher der Oxydationsprozeß nicht glatt verlaufen, während gleichzeitig die Anode sehr bald zerfressen wird. Es bietet nun keine Schwierigkeit, das Ferrocyankalium technisch frei von Chlorid herzustellen, dagegen wird man, wenn man das Alkali der bei der Oxydation erhaltenen alkalischen Ferricyanidlösungen durch Zusatz des Kalium-Calcium-Doppelsalzes abstumpfen will, zu bedenken haben, daß das letztere, da es durch Fällung des Ferrocyancalciums mit Chlorkalium gewonnen ist, vor der Einführung in den elektrolytischen Prozeß durch Auswaschen mit Wasser sehr sorgfältig vom Chlorkalium zu befreien ist.

Betrachten wir nun nochmals zusammenfassend die Ergebnisse der vorstehenden Versuche, so sehen wir, daß der elektrolytische Prozeß zur Herstellung des Ferricyankaliums den rein anorganischen Verfahren gegenüber mancherlei Vorteile bietet. Unter den letzteren dürfte der mit Chlor als Oxydationsmittel arbeitende Prozeß, obwohl er sich des sehr billigen Chlors als Oxydationsmittel bedient, wegen der Schwierigkeit des Ausbringens reinen Ferricyankaliums aus der ziemlich verdünnten Reaktionsflüssigkeit (siehe S. 168) gegenüber den Verfahren, bei denen eine technisch reine Ferricyanidlösung erhalten wird, nicht mehr in Frage kommen. Man wird vielmehr annehmen

[1]) l. c.

dürfen, daß nur die letzteren, rein anorganischen Verfahren eine vorteilhafte technische Fabrikation noch ermöglichen. Aber auch diese stehen, was Wirtschaftlichkeit anbelangt, hinter den elektrolytischen Verfahren zurück. Dieses ergibt sich z. B. aus dem Vergleich des Permanganatverfahrens mit dem elektrolytischen. Die Oxydation mit Permanganat vollzieht sich (siehe S. 170) nach dem Schema:

$$K_4FeCy_6 + 2CaK_2FeCy_6 + KMnO_4 + 2CO_2 = 3K_3FeCy_6 + MnO_2 + 2CaCO_3.$$

Hiernach sind zur Erzeugung von 100 kg Ferricyankalium 16,00 kg Permanganat erforderlich. Da eine Amperestunde 12,27 g K_3FeCy_6 erzeugt, so bildet eine Kilowattstunde, bei Annahme einer Zellenspannung von 2,5 Volt (siehe Versuch 24) 4,91 kg Ferricyankalium, für 100 kg Ferricyankalium sind also 20,37 Kilowattstunden erforderlich. Nimmt man für die Kilowattstunde den sehr hohen Preis von 10 Pfennig an, so betragen die Kosten der Oxydation für 100 kg Ferricyankalium 2,04 Mark, bei der Oxydation mit Permanganat dagegen betragen die Oxydationskosten, die 100 kg Permanganat zu 76,50 [1]) Mark gerechnet, für 100 kg Ferricyankalium 12,24 Mark.

Daß man bei dem elektrolytischen Prozeß, um 3 Mol K_3FeCy_6 zu erzeugen, 3 Mol K_4FeCy_6 anwenden muß, deren Preis natürlich höher ist als der von 1 Mol K_4FeCy_6 + 2 Mol CaK_2FeCy_6, welche beim Permanganatprozeß als Ausgangsmaterial für 3 Mol K_3FeCy_6 dienen, fällt beim Vergleich der Kosten der beiden Verfahren heraus, da beim elektrolytischen Prozeß so viel freies Alkali gebildet wird, als der Preisdifferenz zwischen den Ausgangsmaterialien der beiden Prozesse entspricht. Dagegen ist zu bedenken, daß das Permanganat nicht nur oxydierend wirkt, sondern bei der Erzeugung von 3 Mol K_3FeCy_6 noch 1 $K^{\cdot}$ von den 9 für die Bindung des Salzes erforderlichen Kaliumionen liefert und die Anwendung der entsprechenden Menge Kalilauge erspart. Anders ausgedrückt heißt das: Zur Herstellung von 100 kg Ferricyankalium sind beim Permanganatverfahren 5,68 kg KOH weniger theoretisch erforderlich als beim elektrolytischen Verfahren. Das entspricht — die 100 kg KOH zu 60,00 Mark eingesetzt — einem Wert von 3,41 Mark. Die 3,41 Mark sind von den oben berechneten 12,24 Mark abzuziehen, so daß sich die Oxydationskosten für 100 kg Ferricyankalium beim Permanganatprozeß auf 8,83 Mark stellen.

[1]) Nach Chem.-Ztg. **35**, 1227 (1911).

Den vorstehenden Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, daß bei beiden Prozessen die Ausnutzung des Oxydationsmittels 100 % beträgt. Die tatsächliche Stromausbeute beträgt, wenn man unter den in Versuch 37 beobachteten Bedingungen arbeitet, sicher mindestens 95 %. Beim Permanganatprozeß wird die Ausbeute eher noch etwas niedriger sein, da ein gewisser Ueberschuß des Oxydationsmittels zur vollkommenen Durchführung der Oxydation erforderlich ist. Sehr zugunsten des elektrolytischen Prozesses werden jedoch die Verhältnisse noch dadurch verschoben, daß hierbei, wie gezeigt, ein großer Teil des Ferricyankaliums bei der Oxydation direkt als technisch reines kristallisiertes Produkt erhalten wird. Dieses ist beim Permanganatprozeß nicht der Fall. Vielmehr resultiert dort bei zweckmäßiger Durchführung des Prozesses eine Lösung von ca. 19° Bé., entsprechend einem Gehalt von etwa 300 g K_3FeCy_6 p. L., die außerdem noch einen geringen Ueberschuß von Pottasche aufweist. Aus dieser Lösung muß dann erst das feste Salz durch Eindampfen und Kristallisation gewonnen werden, wobei immer etwas Ferricyanid verloren geht. Tatsächlich also dürfte der elektrolytische Prozeß gegenüber dem Permanganatprozeß sich wirtschaftlich noch günstiger gestalten, als sich das aus den rein theoretischen Daten errechnen läßt.

7. Einige Versuche über die elektrolytische Darstellung der Ferricyanide ohne Diaphragma.

a) Die kathodische Reduktion des Ferricyankaliums.

Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums würde wesentlich vereinfacht werden, wenn es gelänge, diesen Prozeß ohne Diaphragma mit befriedigender Stromausbeute durchzuführen, d. h. wenn man verhindern könnte, daß das anodisch gebildete Ferricyanid in erheblichem Maße an der Kathode wieder reduziert wird. In welchem Grade dieses möglich ist, soll in der folgenden Versuchsreihe gezeigt werden.

Die zu den Versuchen benutzte Zelle war ein 450 ccm haltender Glaszylinder, welcher mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen war. Als Anode diente ein rechteckiges Nickelblech von den Dimensionen 6 . 8 cm. Diese war durch die Mitte des Stopfens luftdicht durchgeführt, auf jeder Seite der Anode hing parallel eine Kathode, die aus einem wie ein Fensterkreuz gebogenen Platindrahtgitter bestand. Die Gesamtlänge des in den Elektrolyten eintauchenden Platindrahtes

der Kathodengitter betrug 25 cm, der Durchmesser desselben 0,5 mm. Die Zelle war für Versuch 38 mit einer Lösung beschickt, die an $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ 0,25 m, an K_3FeCy_6 0,25 m, an KOH 0,5 m war und die außerdem in 100 ccm 0,2 g Kaliumchromat enthielt. Der Zusatz von Kaliumchromat bezweckte, durch Ausbildung eines der Kathode dicht anhaftenden Diaphragmas[1]) die kathodische Reduktion des Ferricyanides möglichst auszuschließen. Die während der Elektrolyse in der Zelle entwickelten Gase wurden von Zeit zu Zeit aufgefangen, gemessen, und ihr Wasserstoffgehalt bestimmt. Gleichzeitig wurde die in einem im gleichen Stromkreise befindlichen Knallgascoulometer entwickelte Menge Knallgas aufgefangen und gemessen und aus den in der Zelle und im Coulometer gleichzeitig entwickelten Wasserstoffmengen in bekannter Weise die jeweilige an der Kathode zur Reduktion verwandte Strommenge ermittelt. Die Resultate des bei einer Stromstärke von 2,4 Amp. und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuchs 38 sind in Tabelle 41 enthalten.

Tabelle 41. (Versuch 38.)

Zeit nach Einschalten des Stromes Minuten	In gleicher Zeit entwickelt		% des Stromes zur kathodischen Reduktion des Ferricyanides verwandt
	in der Zelle ccm H_2	im Coulometer ccm H_2	
30	53,0	65,7	19,3
60	52,2	66,7	21,7
105	48,5	66,0	26,5
145	47,2	65,1	27,5

Die kathodische Reduktion des Ferricyanides wird also durch Chromatzusatz nur sehr unvollkommen verhindert, sie betrug nach 30 Minuten 19,3 % und nach 145 infolge der höheren Ferricyanidkonzentration sogar 27,5 % des gesamten Stromes. Das gleiche Resultat ergab der in Tabelle 42 wiedergegebene Versuch 39, bei dem dieselben Bedingungen herrschten, wie bei Versuch 38, mit dem Unterschied, daß die Lösung an KOH nur 0,05-n war.

Aus der Tabelle 42 geht ferner hervor, daß weit besser als Chromatzusatz, ein Zusatz von Ferrocyancalcium die kathodische Reduktion zu unterbinden scheint. Daß mit Hilfe von Kalksalzen bei

[1]) Vgl. E. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 469 (1899); 7, 398 (1900), 8, 909 (1902).

der Elektrolyse sich an der Kathode Diaphragmen aus dem schwer löslichen Calciumhydroxyd bilden, die die Reduktion behindern, wurde schon früher von F. Foerster und H. Bischoff[1]) gezeigt. Bei den folgenden Versuchen wurde von dem Zusatz von Chromat abgesehen und lediglich Ferrocyancalcium zugesetzt. In Tabelle 43 ist ein mit der gleichen Versuchsanordnung ausgeführter quantitativer Versuch wiedergegeben (Nr. 40), bei dem von 445 ccm einer Lösung ausgegangen wurde, welche an $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ 0,5 m war und außerdem 1 g Ca_2FeCy_6 enthielt. Die Lösung war sehr schwach getrübt, ein

Tabelle 42. (Versuch 39.)

Zeit nach Einschaltung des Stromes Minuten	In gleicher Zeit entwickelt		% des Stromes zur kathodischen Reduktion des Ferricyanides verwandt
	in der Zelle ccm H_2	im Coulometer ccm H_2	
20	53,8	65,1	17,4
40	50,8	63,5	20,0
Nach 50 Minuten wurden dem Elektrolyten 5 g Ca_2FeCy_6 zugesetzt			
60	60,1	63,6	5,5

Zeichen, daß das Löslichkeitsprodukt des schwer löslichen CaK_2FeCy_6 gerade überschritten war. Es wurde mit Hilfe der entwickelten Gase die anodische und kathodische Stromausbeute untersucht, gleichzeitig wurde die Spannung gemessen und der Ferrocyangehalt der Lösung bei jeder Messung titriert.

Aus Tabelle 43 geht hervor, daß Zusatz von Ferrocyancalcium die kathodische Reduktion erheblich stärker unterbindet als Chromatzusatz. In einer Lösung, die noch 31,4 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L. enthielt, die also 140,3 g K_3FeCy_6 p. L. enthielt, betrug die Reduktion nur 10,6%. Aber die anodische Stromausbeute war unbefriedigend, was darauf zurückgeführt wurde, daß während des Versuches nicht gerührt wurde. Wennschon nun die Reduktion an den Platingittern durch Kalkzusatz einigermaßen verhindert wurde, so konnte doch von einer vollkommenen Beseitigung derselben nicht die Rede sein. Verringerung der Stromstärke ergab bei gleicher Versuchsanordnung und

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 464 (1898).

Lösung noch schlechtere Resultate. Eine Reihe weiterer, unter verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführter Versuche, bei denen von Ferrocyankalilösungen ausgegangen wurde, die wenig Ferrocyancalcium enthielten, scheiterten alle daran, daß, sowie der Elektrolyt infolge fortschreitender Oxydation stärker alkalisch wurde, das katho-

Tabelle 43. (Versuch 40.)

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	Klemmenspannung Volt	ccm H_2 Zelle	ccm H_2 Coulometer	% des Stromes zur kathodischen Reduktion des Ferricyanides verwandt	ccm O_2 Zelle	ccm O_2 Coulometer	Anodische Stromausbeute %	g K_4FeCy_6 p. L.
30	2,90	62,8	65,6	4,3	3,9	32,8	88,1	175,6
60	2,79	60,5	64,9	6,8	4,2	32,5	87,1	135,5
90	2,77	60,0	65,0	7,7	6,2	32.5	80,9	104,5
130	2,75	60,0	65,7	8,7	8,3	32,9	74,8	79,4
170	2,75	58,6	64,3	8,9	12,9	32,2	60,0	47,0
210	2,78	57,5	64,3	10,6	18,6	32,2	52,3	31,4

dische Diaphragma, das sich anfangs immer gut ausbildete, Risse bekam und allmählich abfiel. Es konnte sich also offenbar der festhaftende Kalkniederschlag auf der Kathode in alkalischer Lösung nicht behaupten.

b) Die elektrolytische Oxydation des Ferrocyancalciums ohne Diaphragma.

Die bei der Oxydation des Ferrocyankaliums ohne Diaphragma mit Ferrocyancalciumzusatz auftretende Schwierigkeit, daß das kathodische Kalkdiaphragma in stark alkalischer Lösung abfiel, war nicht zu befürchten, wenn man bei der Oxydation von vornherein vom Ferrocyancalcium allein ausging. Wurde dieses elektrolytisch oxydiert, so konnte das dabei freiwerdende $Ca(OH)_2$ keine ungünstige Wirkung auf den kathodischen Niederschlag ausüben, es konnte denselben höchstens noch verbessern und damit die Reduktion noch mehr unterbinden. Als Kathodenmaterial wurde im Hinblick auf die günstigen Ergebnisse von Müller und Buchner[1]) Kohle versucht. Um eine möglichst günstige anodische Stromausbeute zu erhalten,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 93 (1910).

wurde der Elektrolyt kräftig gerührt. Für die folgenden Versuche wurde eine rechteckige Glaszelle von den Dimensionen 9 . 7 . 11 cm, die luftdicht verschlossen war, benutzt. Die Verwendung von Kohlekathoden, welche auch hier ausgezeichnete kathodische Diaphragmen ergaben, scheiterte daran, daß der Uebergangswiderstand der Diaphragmen offenbar enorm groß war. Ein solcher qualitativer Versuch, bei dem die verschiedenen Stromstärken entsprechenden Klemmenspannungen an der Zelle bei Verwendung einer Kohleplatte von 4 qcm einseitiger Oberfläche als Kathode und 0,25 m-Ferrocyancalciumlösung als Elektrolyten gemessen wurden, ist in Tabelle 44 enthalten. Als Anode diente dabei ein Nickelblech von 30 qcm einseitiger Oberfläche.

Tabelle 44. (Versuch 41.)

Zeit nach Einschaltung des Stromes Minuten	Stromstärke Ampere	Kathodische Stromdichte Amp./qcm	Klemmenspannung der Zelle Volt
10	0,04	0,01	4,75
20	0,04	0,01	7,70
30	0,04	0,01	8,50
40	0,20	0,05	71,0
42	0,13	0,0325	72,0
Der Lösung wurden 2,5 ccm 2 n-KOH zugesetzt			
61	0,20	0,05	35,0
66	0,20	0,05	31,0
Der Lösung wurden nochmals 2,5 ccm 2 n-KOH zugesetzt			
75	0,20	0,05	8,0
81	0,20	0,05	7,0

Nach 42 Minuten war also, um eine Stromstärke von 0,13 Amp. aufrecht zu erhalten, eine Spannung an den Klemmen von 72 Volt erforderlich. Zusatz von Kalilauge setzte die Spannung stark herunter. Unter der Wirkung der Kalilauge war also auch hier offenbar das Diaphragma an der Kathode nicht haltbar. Aus Versuch 41 geht hervor, daß die Verwendung der Kohle als Kathodenmaterial für die Oxydation des Ferrocyancalciums wegen der nötigen hohen Klemmenspannung unzweckmäßig ist.

Es stellte sich bei einigen weiteren qualitativen Versuchen heraus, daß sich auch an Nickelkathoden Kalkdiaphragmen ausbilden, welche die kathodische Reduktion verhindern, deren Uebergangswiderstand

jedoch nicht so groß ist wie der an Kohlekathoden auftretende. Es wurde nun eine Reihe von Ausbeutebestimmungen in dem in Versuch 41 benutzten Apparat ausgeführt. Als Anode und Kathode diente je ein Nickelblech von den Dimensionen 6.7,5 cm; die Elektroden lagen einander gegenüber der Zellenwand dicht an, die Zelle war luftdicht verschlossen, der Elektrolyt wurde kräftig durchgerührt. Ein solcher Versuch, bei dem 335 ccm einer 0,5 m-Ferrocyancalciumlösung mit einer anodischen und kathodischen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm oxydiert wurden, ist in Tabelle 45 wiedergegeben.

Tabelle 45. (Versuch 42.)

Stromdichte 0,02 Amp./qcm. Temperatur 18° C.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	Klemmenspannung Volt	% des Stromes zur kathodischen Reduktion des Ferricyanides verwandt	Anodische Stromausbeute %	Anodenpotential ε_h	g Ca_2FeCy_6 p. L.
15	4,60	15,5	100,0	0,506	
35	6,60	14,0	100,0	0,522	
80	10,15			0,643	42,21
90	11,25	5,5	100,0	0,669	
105	12,70			0,972	
113	13,00	0,0	88,7	1,006	31,23
123	15,00			1,063	
135	17,00	0,0	72,9	1,093	20,82
155	17,50	0,0		1,109	13,88
175	21,00	0,0	43,8	1,133	9,83
200	23,50	0,0	22,9	1,143	5,78
225	23,70	0,0		1,174	2,89
240	15,99	7,6	18,1	1,294	
280	12,00	9,2	23,2	1,758	1,56

Die anodische Stromausbeute und der Anteil des Stromes, der zur kathodischen Reduktion des gebildeten Ferricyanides diente, wurden wie bei Versuch 40 (Tabelle 43) aus den in Zelle und Knallgascoulometer entwickelten Gasmengen berechnet. Wie aus Tabelle 45 ersichtlich ist, war die kathodische Reduktion zu Beginn der Elektrolyse, obwohl dann die kleinste Ferricyanidkonzentration im Elektrolyten herrschte, am stärksten, da offenbar einige Zeit erforderlich war, bis sich ein gut wirkendes Diaphragma ausgebildet hatte. War dieses aber vorhanden, so schloß es bis gegen Ende der Elektrolyse jede Reduktion aus. Erst am Schluß des Versuchs trat wieder Reduktion

auf. Wie aus den in der Tabelle verzeichneten Klemmenspannungen hervorgeht, ist auch am Nickel der Uebergangswiderstand des Kalkdiaphragmas recht erheblich. Dagegen war die anodische Stromausbeute bei dem Versuch äußerst unbefriedigend, dieselbe betrug nur während der ersten 90 Minuten 100%, sank dann sehr schnell ab

Tabelle 46. (Versuch 43.)

Stromdichte: 0,02 Amp./qcm. Temperatur: 18° C.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	Klemmenspannung Volt	% des Stromes zur kathodischen Reduktion des Ferricyanides verwandt	Anodische Stromausbeute %	Anodenpotential ε_h	g Ca_2FeCy_6 p. L.
15	4,82	0,0	100,0	0,522	
30	6,90	0,0	100,0	0,548	
45	7,25	0,0	100,0	0,574	
60	8,25	0,0	100,0	0,599	
2 ccm 4 n-K_2CO_3-Lösung zugesetzt					
75	7,00	0,0	99,5	1,153	101.2
85	8,40	0,0	84,8	1,204	
10 ccm 4 n-K_2CO_3-Lösung zugesetzt					
100	6,95	0,0	49,4	1,406	
115	8,50			1,204	
10 ccm 4 n-K_2CO_3-Lösung zugesetzt					
150	7,40	0,0	75,3	1,226	
205	8,80	0,0	80,0	1,108	
10 ccm 4 n-K_2CO_3-Lösung zugesetzt					
225	7,20	0,0	63,9	1,367	
240	8,50	0,0			
10 ccm 4 n-K_2CO_3-Lösung zugesetzt					
260	5,50	5,6	35,7	1,190	
320	7,20	2,8	11,9	1,450	
380	8,80	1,1	11,4	1,027	2,14

und betrug am Schluß der Elektrolyse nur noch ca. 20%. Das Anodenpotential, das anfangs etwa dieselben ε_h-Werte zeigte, wie bei den Ausbeutebestimmungen in Ferrocyankaliumlösungen, stieg nach Beginn der Sauerstoffentwicklung stark an und erreichte bis zum Schluß den sehr edlen Wert $\varepsilon_h = 1{,}758$ Volt. Diese sehr hohen

Potentialwerte der Nickelanode wurden dadurch veranlaßt, daß sich auch an der Anode eine Deckschicht bildete, die zum Teil aus Nickelferrocyanid, zum Teil aus Kalk zu bestehen schien.

Die Gesamtstromausbeute an Ferricyancalcium bei Versuch 42 war hauptsächlich infolge der sehr starken anodischen Sauerstoffentwicklung sehr schlecht, sie betrug nur 52,16%. Da ferner die Klemmenspannung während des Versuches bis auf den zehnfachen Betrag der für die Elektrolyse von Ferrocyankaliumlösung mit Diaphragma an Nickelelektroden nötigen Spannung anstieg, so ergibt sich, daß eine wirtschaftliche Darstellung von Ferricyanid auf elektrolytischem Wege nach dieser Methode nicht möglich ist. Man kann nun die außerordentlich hohe Klemmenspannung in der gleichen Weise wie bei Anwendung von Kohlekathoden dadurch heruntersetzen, daß man dem Elektrolyten Alkali hinzufügt. Dieses ist in Versuch 43 geschehen, dessen Resultate in Tabelle 46 zusammengestellt sind. Für diesen Versuch wurde die Nickelkathode, um die in Versuch 42 anfangs beobachtete Reduktion auszuschließen, vorher durch einstündiges kathodisches Polarisieren in 0,25 m-Ferrocyancalciumlösung mit einer Stromdichte von 0,02 Amp. qcm mit einem Kalkdiaphragma überzogen. Als Elektrolyt für Versuch 43 diente eine molare Ferrocyancalciumlösung, die Stromdichte betrug wiederum 0,02 Amp./qcm.

Die ausgezeichnete Wirksamkeit des kathodischen Kalkdiaphragmas ergibt sich aus der Tabelle; nur in den letzten 120 Minuten des Versuches tritt eine geringe Reduktion auf, bis dahin verhinderte das Diaphragma die Reduktion vollständig. Dadurch, daß von Zeit zu Zeit Pottaschelösung zugesetzt wurde, konnte die Spannung auf ca. 8 Volt gehalten werden. Die anodische Stromausbeute ist wiederum, entsprechend dem hohen Anodenpotential, sehr schlecht. Der Zusatz von Alkali zur Ferrocyancalciumlösung zwecks Verminderung der Spannung hat den Nachteil, daß dadurch, solange Ferrocyancalcium im Ueberschuß ist, ein Teil des in der Lösung vorhandenen Ferrocyanides durch Bildung des schwer löslichen Doppelsalzes CaK_2FeCy_6 in den Niederschlag geht und dadurch anodisch nicht oxydiert wird. Bei Versuch 43 lagen in dieser Beziehung folgende Verhältnisse vor:

Die Ausgangslösung enthielt:		
43,6 g Ca_2FeCy_6 entprechend	41,1 g	$Ca_3(FeCy_6)$
Die Analysenproben enthielten Ferrocyanid + Ferricyanid entsprechend	2,8 „	„
Also insgesamt in der Zelle vorhanden Ferrocyanid + Ferricyanid	38,3 „	$Ca_3(FeCy_6)$

Die resultierende Lösung enthielt nach Analyse	27,11 g	$Ca_3(FeCy_6)_2$
Ferner 0,71 g Ca_2FeCy_6 entsprechend	0,67 „	„
Also in Lösung Ferrocyanid + Ferricyanid entsprechend . .	27,78 g	$Ca_3(FeCy_6)_2$
Es müßten in der Lösung vorhanden sein Ferrocyanid + Ferricyanid entsprechend	38,3 „	„
Also ist in den Niederschlag gegangen Ferrocyanid entsprechend	10,5 g	$Ca_3(FeCy_6)_2$

Die Stromausbeute an Ferricyancalcium bei Versuch 43 betrug nur 53,47%.

Wennschon es in den vorstehenden Versuchen vollauf gelungen war, durch Erzeugung gut wirkender Kalkdiaphragmen auf der Nickelkathode die kathodische Reduktion des gebildeten Ferricyancalciums so gut wie vollkommen zu unterbinden, so scheiterte doch die elektrolytische Gewinnung des Ferricyancalciums mit guter Stromausbeute an dem Verhalten der Nickelanode, an welcher die Sauerstoffentwicklung sehr frühzeitig einsetzte. Es wäre vielleicht möglich gewesen, durch Verwendung anderer Anodenmaterialien, z. B. Platin, höhere anodische Stromausbeuten zu erreichen. Auf die Ausführung derartiger Versuche wurde verzichtet, weil die hohe Klemmenspannung, die bei der Elektrolyse von reinen Ferrocyancalciumlösungen infolge des großen Widerstandes der kathodischen Kalkschicht herrschte, eine technische Durchführung der Elektrolyse ausschließt. Durch Zusatz kleiner Mengen von Pottaschelösung zu der Ferrocyancalciumlösung, der von Zeit zu Zeit erfolgte, konnte man allerdings die Klemmenspannung stark heruntersetzen. Der Umstand jedoch, daß einerseits trotzdem die Klemmenspannung immer noch etwa den dreifachen Wert der Spannung hatte, welche bei einer mit Tondiaphragma durchgeführten Elektrolyse von Ferrocyankaliumlösung auftrat, und daß anderseits der Alkalizusatz einen Teil des löslichen Ferrocyancalciums in das schwer lösliche Kalium-Calcium-Ferrocyanid überführte und somit von der anodischen Oxydation ausschloß, machte auch diese Möglichkeit der Durchführung des Prozesses ungünstig.

Die elektrolytische Oxydation des Ferrocyancalciums ist also möglich, sie kommt aber wegen der bei ihr auftretenden Komplikationen zur technischen Herstellung des Ferricyankaliums, das durch Umsetzung des Ferricyancalciums mit Kalisalzen gewonnen werden könnte, nicht in Betracht.

III. Das Verhalten alkalischer Ferricyankaliumlösungen.

Bei Besprechung der technischen Methoden zur Herstellung des Ferricyankaliums wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß die Ge-

winnung des kristallisierten Ferricyankaliums aus alkalischer Lösung des Salzes mit Schwierigkeiten verknüpft ist, weil in dieser das Ferricyankalium sich unter Bildung von Ferrocyankalium zersetzt. Ueber den Verlauf dieser Reaktion sind bis jetzt quantitative Versuche nicht ausgeführt worden. Man nahm allgemein an[1]), daß dieselbe unter Sauerstoffentwicklung verliefe gemäß der Reaktionsgleichung:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH \rightarrow 2K_4FeCy_6 + H_2O + O \quad . \quad . \quad (1)$$

Den Verlauf der Reaktion denkt sich Prudhomme[2]) etwas komplizierter, indem er der Meinung ist, daß intermediär Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, daß also ein Gleichgewicht bestehe:

$$3K_3FeCy_6 + 2KOH \rightleftarrows 2K_4FeCy_6 + H_2O_2 \quad . \quad . \quad (2)$$

Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei der Reaktion im Sinne von links nach rechts kann er allerdings nicht nachweisen; jedoch glaubt er aus der schwach alkalischen Reaktion einer Lösung, die er erhält, wenn er eine neutrale Ferrocyanidlösung mit einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung mischt, schließen zu dürfen, daß die Reaktion im Sinne von rechts nach links verlaufen kann. Immerhin dürfte die Wahrscheinlichkeit eines Gleichgewichtes im Sinne der Gleichung (2) nicht sehr groß sein, da anderseits bekannt ist[3]), daß Ferricyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd lebhaft Sauerstoff entwickelt und dabei in Ferrocyankalium übergeht, gemäß der Gleichung:

$$2K_3FeCy_6 + H_2O_2 + 2KOH \rightarrow 2K_4FeCy_6 + 2H_2O + O_2 \quad (3)$$

Diese Reduktion verläuft so schnell, daß man nach ihr im Kippschen Apparat aus verdünntem Wasserstoffsuperoxyd und festem Ferricyankalium Sauerstoff gewinnen kann. Daß die Reaktion (3) praktisch vollständig von links nach rechts verläuft, geht daraus hervor, daß Quincke[4]) diese Reaktion benutzt, um das Ferricyankalium volumetrisch durch Messen des entwickelten Sauerstoffes zu bestimmen.

Ueber die Lage des Gleichgewichtes der in Gleichung (1) angegebenen Reaktion kann man sich nun nach Fredenhagen[5]) auf folgende Weise orientieren: Taucht man eine unangreifbare Elektrode, z. B. Platin, in eine alkalische Ferrocyanid-Ferricyanidlösung, so ist

[1]) Vgl. z. B. Feuerbach, Die Cyanverbindungen (Leipzig, Hartlebens Verlag) S. 202.

[2]) Bulletin de la Soc. Chim. de Paris (3) **29**, 1010 (1903).

[3]) Kassner, Chem.-Ztg. **13**, 1302.

[4]) Chem. Zentralblatt (1901) 408, I.

[5]) l. c.

das Oxydationspotential, welches an der Elektrode gemessen wird, nach Peters[1]) gegeben durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}058 \cdot \log \frac{C_{FeCy_6'''}}{C_{FeCy_6''''}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Man muß nun auf Grund der Versuche von Fredenhagen annehmen, daß der eingetauchten Platinelektrode durch das in der Lösung vorhandene Oxydationsmittel Ferricyankalium eine Sauerstoffbeladung aufgezwungen wird, dadurch, daß das Ferricyanion reagiert gemäß der Gleichung:

$$4FeCy_6''' + 4OH' \rightleftarrows 4FeCy_6'''' + O_2 + 2H_2O.$$

Taucht man anderseits eine Platinelektrode in Kalilauge, deren Alkaligehalt derselbe ist wie der der alkalischen Ferrocyan-Ferricyanlösung, und leitet an die Elektrode gasförmigen Sauerstoff von Atmosphärendruck, so wird sich an der Elektrode ein Potential einstellen, das gegeben ist durch

$$\varepsilon' = \varepsilon_0' + \frac{0{,}058}{4} \cdot \log \frac{C_{O_2}}{(C_{OH'})^4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Der Druck der Sauerstoffbeladung, welche einer in Ferrocyan-Ferricyanlösung tauchenden Platinelektrode durch das Oxydationsmittel erteilt wird, wird nun größer als eine Atmosphäre sein, wenn ε größer, d. h. edler als ε' ist, er wird gleich einer Atmosphäre sein, wenn $\varepsilon = \varepsilon'$ ist, und er wird kleiner als eine Atmosphäre sein, wenn ε kleiner als ε' ist.

Im ersten Falle wird eine alkalische Ferrocyan-Ferricyanlösung die Tendenz haben, freiwillig Sauerstoff am Platin zu entwickeln, im letzten Falle wird durch den Elektrolyten geleiteter gasförmiger Sauerstoff imstande sein, die $FeCy_6''''$ zu $FeCy_6'''$ zu oxydieren; ist dagegen $\varepsilon = \varepsilon'$, so wird weder das eine noch das andere stattfinden können.

Aus den Potentialmessungen, die Fredenhagen von diesem Gesichtspunkte aus anstellte, ergibt sich, daß bei Gegenwart von Platin in 0,25-n KOH eine 0,1-n Ferrocyan-Ferricyankaliumlösung dann mit Sauerstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, wenn 0,2% des Eisencyans als Ferricyankalium vorhanden sind, daß in 0,025-n KOH dieses Gleichgewicht erreicht ist, wenn die Lösung aus 9% Ferri- und 91% Ferrocyankalium besteht, und daß endlich in einer 0,1-n essigsauren Lösung das Gleichgewicht fast beim reinen Ferricyankalium liegt. In normalalkalischer Lösung dagegen zeigte noch eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 193.

Lösung vom Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Konz. } K_3FeCy_6}{\text{Konz. } K_4FeCy_6} = \frac{0{,}25}{99{,}75}$ ein um 0,045 edleres Potential als die entsprechende Sauerstoffelektrode, so daß hier das Gleichgewicht wohl beim praktisch reinen Ferrocyankalium liegt.

Es gelang Fredenhagen auch, eine 0,1-n Ferrocyankaliumlösung, die an Alkali 0,025-n war, bei Gegenwart von platiniertem Platin durch gasförmigen Sauerstoff so weit zu oxydieren, daß sie dasselbe Potential zeigte wie die Sauerstoffelektrode in gleicher Alkalilösung. Dagegen konnte er nicht nachweisen, daß alkalische Ferricyanidlösungen, die mehr Ferricyanionen enthielten, als dem Gleichgewicht entspricht, am platinierten Platin freiwillig Sauerstoff entwickelten. Er führte das darauf zurück, daß ein erheblicher Ueberdruck erforderlich ist, um am platinierten Platin Sauerstoff zu entwickeln, der nach den Messungen von Caspari[1]) einer Ueberspannung von 0,3 Volt entspricht.

Aus den Versuchen von Fredenhagen geht also hervor, daß die Möglichkeit einer weitgehenden freiwilligen Reduktion alkalischer Ferricyankalilösungen vorhanden ist; über den Verlauf und die Geschwindigkeit der Reduktion in der Siedehitze geben die Messungen Fredenhagens jedoch keine Auskunft. Diese Verhältnisse aufzuklären, ist der Zweck der nachfolgenden Versuche.

Um unter Bedingungen zu arbeiten, die etwa denen der Technik entsprechen, wurde als Versuchstemperatur 90° C. gewählt. Einige orientierende Vorversuche, bei denen Lösungen, die an K_3FeCy_6 und KOH normal waren, längere Zeit auf 90° erhitzt waren, ergaben das Resultat, daß wohl reichliche Reduktion des Ferricyanides stattgefunden hatte, daß dagegen nur außerordentlich geringe Mengen Sauerstoff sich entwickelt hatten. Dagegen trat in der Lösung ein Niederschlag von Eisenoxyd und deutlicher Ammoniakgeruch auf, ein Zeichen dafür, daß eine Zerlegung des Ferricyanides stattgefunden hatte und daß das dabei freigewordene Cyan zum Teil durch das Alkali des Elektrolyten verseift war. Die Reaktion:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH \rightarrow 2K_4FeCy_6 + H_2O + O$$

spielt also bei höherer Temperatur anscheinend nur eine geringe Rolle bei der Reduktion des Ferricyankaliums. Der Verlauf der Reduktion wurde nun quantitativ zunächst in der Weise verfolgt, daß die alka-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 89.

Tabelle 47. (Versuch 44.)

Gehalt der Lösung: $\frac{m}{2}$ K_3FeCy_6, $\frac{n}{2}$ -KOH. Temperatur: $90 \pm 0{,}2°$ C.

Zeit nach Beginn des Versuchs	d t Minuten	g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L. pro Minute verschwunden	g K_4FeCy_6 p. L. entsprechend	g K_3FeCy_6 p. L. entsprechend	Differenz Ferri-Ferro g p. L.	Also verseift g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L. pro Minute verseift
0 Min.		165,34		—	—	—	—	—
	350		0,01295					
5 Std. 30 Min.		160,81		—	—	—	—	0,00132
	995		0,007980					
22 „ 25 „		152,87		13,71	10,69	165,34—163,55	1,78	
	405		0,01916					0,00212
29 „ 10 „		145,10		22,58	17,60	165,34—162,70	2,64	
	254		0,02750					0,000354
33 „ 27 „		138,17		31,36	24,44	165,34—162,61	2,73	
	783		0,05155					0,00658
46 „ 30 „		97,81		76,51	59,64	165,34—157,45	7,89	
	190		0,08232					0,01016
49 „ 40 „		82,17		92,81	72,35	165,34—155,52	9,82	
	265		0,06381					0,00117
54 „ 05 „		65,26		115,39	89,95	165,34—155,21	10,13	
	245		0,02445					0,000091
58 „ 10 „		59,27		123,75	96,47	165,34—155,74	9,60 (?)	
	745		0,007396					
70 „ 35 „		53,76		130,03	101,35	165,34—155,11	10,22	

lischen Ferricyanidlösungen, die sich in Erlenmeyern aus alkalibeständigem Glas, die mit Stopfen und Steigrohr versehen waren, befanden, in einem Thermostaten, dessen Temperatur 90 ± 0,2° C. betrug, aufbewahrt wurden, und von Zeit zu Zeit der Gehalt der Lösung an Ferrocyanid und Ferricyanid titrimetrisch bestimmt wurde. Ein auf diese Weise ausgeführter Versuch ist in Tabelle 47 enthalten.

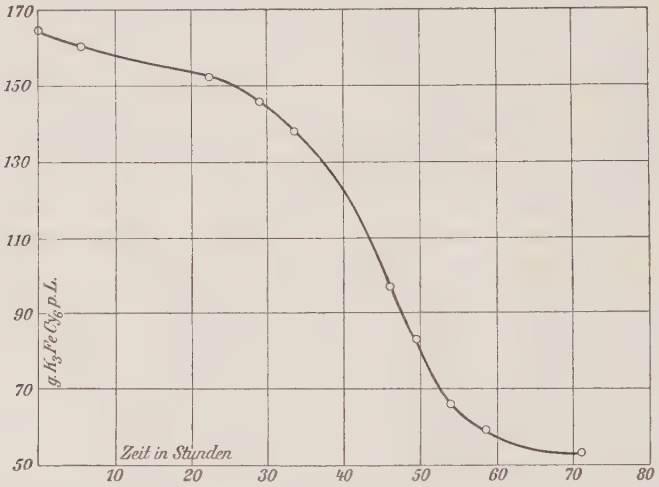
In der 4. Spalte der Tabelle 47 ist die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher das Ferricyanid bei der Reaktion verschwand, in der Weise berechnet, daß der Umsatz zwischen je zwei Messungen, in g K_3FeCy_6 p. L. ausgedrückt, durch die Zeit, die zwischen den beiden Messungen verstrichen war, in Minuten ausgedrückt, dividiert wurde. Es ist ferner das durch Titration gefundene Ferrocyanid in der 6. Spalte der Tabelle in Ferricyanid umgerechnet. Addierte man die Werte der 6. Spalte zu denen der 3. Spalte, so erhielt man die insgesamt noch vorhandene Eisencyanmenge, als Ferricyanid berechnet. Die Subtraktion der auf diese Weise erhaltenen Zahlen von der in der Ausgangslösung zurzeit null vorhandenen Menge Ferricyanid, ergab die Menge Ferricyanid, welche verseift war. Die so erhaltenen Zahlen sind in der vorletzten Spalte der Tabelle enthalten; sie geben die verseifte Ferricyanidmenge in g p. L. an. In der letzten Spalte der Tabelle endlich ist die mittlere Geschwindigkeit der Verseifung zwischen je zwei Messungen in derselben Weise ausgerechnet, wie vorher die Reduktionsgeschwindigkeit des Ferricyanides.

Aus Tabelle 47 ist folgendes zu ersehen: Die Reduktion des Ferricyanides erfolgt zunächst mit mäßiger Geschwindigkeit, und zwar scheint es, als ob die Geschwindigkeit der Reduktion zunächst etwas abnimmt: in den bis zur ersten Titration verflossenen 5½ Stunden verschwanden pro Minute 0,01295 g K_3FeCy_6 p. L., in den nächsten 17 Stunden dagegen nur 0,007980 g K_3FeCy_6 p. L. in der Minute. Etwa 24 Stunden nach Beginn des Versuches begann die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch größer zu werden, und sie erreichte nach etwa 48 Stunden ein Maximum, um dann wieder abzufallen. In Fig. 10 ist die Aenderung des Ferricyanidgehaltes der Lösung graphisch dargestellt, indem als Ordinaten der Gehalt der Lösung an Ferricyanid, als Abszissen die Zeiten aufgetragen sind.

Die außerordentliche Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit ist aus der Kurve ohne weiteres zu ersehen. Die Form der Kurve in Fig. 10 und die Zahlenresultate der Tabelle 47 deuten darauf hin, daß man es bei der freiwilligen Reduktion alkalischer Ferricyanidlösungen mit einer Autokatalyse zu tun hat, bei der es jedoch längere Zeit

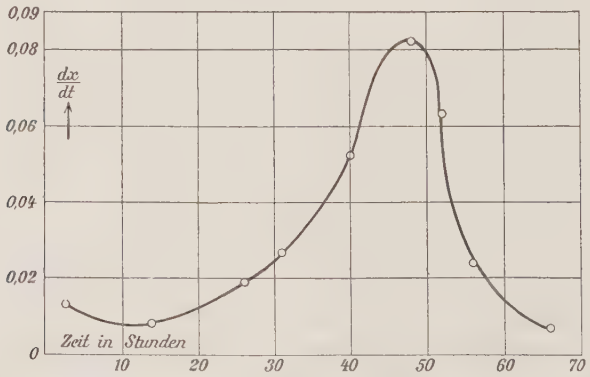
dauert, bis der die Reaktion beschleunigende Katalysator in genügender Konzentration auftritt, um zur Wirksamkeit zu kommen. Besonders klar tritt der Verlauf der Reaktion zutage, wenn man die Reaktions-

Fig. 10.



geschwindigkeitskurve zeichnet. Dieses ist in Fig. 11 geschehen, wo die in Tabelle 47 in der 4. Spalte enthaltenen $\frac{dx}{dt}$-Werte als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen aufgezeichnet sind.

Fig. 11.



In Fig. 11 sieht man deutlich, daß die Inkubationsperiode, in welcher zunächst der Katalysator gebildet wird, so lange dauert, daß eine Verminderung des Umsatzes an Ferricyanid eintritt, bevor die

starke Steigerung der Geschwindigkeit beginnt. Eine ganz ähnliche Kurve läßt sich zeichnen, wenn man die in Tabelle 47 verzeichneten pro Minute verseiften Mengen Ferricyanid in gleicher Weise als Ordinaten eines Koordinatensystems zeichnet.

Um einen Einblick in die bei der Verseifung einer alkalischen Ferricyanidlösung stattfindenden Reaktionen zu gewinnen, wird es zunächst zweckmäßig sein, sich über deren stöchiometrischen Verlauf klar zu werden. Eine Verseifung ist nur dadurch möglich, daß in einer Ferricyanidlösung der Ferricyanidkomplex in wenn auch nur sehr geringem Maße dissoziiert ist nach:

$$FeCy_6''' \rightleftarrows Fe''' + 6CN'.$$

Den Verseifungsvorgang kann man sich in folgende Teilvorgänge zerlegt denken:

$$\left.\begin{array}{rcl} K_3FeCy_6 & \rightarrow & 3KCN + Fe(CN)_3 \\ Fe(CN)_3 + 3H_2O & \rightarrow & Fe(OH)_3 + 3HCN \\ 3KCN + 3H_2O & \rightarrow & 3KOH + 3HCN \end{array}\right\} +$$

$$\left.\begin{array}{rcl} K_3FeCy_6 + 6H_2O & \rightarrow & Fe(OH)_3 + 3KOH + 6HCN \\ 6HCN + 12H_2O & \rightarrow & 6NH_3 + 6HCOOH \end{array}\right\} +$$

$$K_3FeCy_6 + 18H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3KOH + 6NH_3 + 6HCOOH \quad . \quad (6)$$

Es werden also, wenn 1 Mol K_3FeCy_6 verseift ist, 6 Mol HCOOH, 6 Mol NH_3 und 3 Mol KOH gebildet, d. h. der Alkaligehalt der Lösung wird größer. Die bei der Reaktion gebildete Ameisensäure kann nun ihrerseits durch das noch in der Lösung vorhandene Ferricyanid oxydiert werden nach:

$$2K_3FeCy_6 + HCOOK + KOH \rightarrow 2K_4FeCy_6 + CO_2 + H_2O \quad (7)$$

Zieht man Gleichung (6) und (7) zusammen, so ergibt sich als Gleichung für den Gesamtvorgang:

$$\begin{array}{l} 13K_3FeCy_6 + 6H_2O + 9KOH \rightarrow \\ Fe(OH)_3 + 6NH_3 + 12K_4FeCy_6 + 6CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (8) \end{array}$$

Während der Gesamtreaktion nimmt also, wie sich aus Gleichung (8) ergibt, der Alkaligehalt der Lösung ab. Aus Gleichung (8) entnehmen wir ferner das interessante Resultat, daß, wenn 1 Mol K_3FeCy_6 verseift wird, gleichzeitig 12 Mol K_3FeCy_6 zur Oxydation der dabei gebildeten Ameisensäure verbraucht werden.

Man muß weiterhin annehmen, daß das bei der Reaktion in reichlichem Maße entstehende Ferrocyanid seinerseits ebenfalls durch

das Alkali des Elektrolyten verseift wird. Denkt man sich eine Lösung, in der die Zahl der Ferrocyanionen gleich der der Ferricyanionen ist, so werden beide Ionen in dem Maße, als sie durch sekundäre Dissoziation Cyanionen zu liefern imstande sind, sich an der Verseifung beteiligen, das komplexere der beiden Ionen wird in geringerem Maße verseift werden als das mehr dissoziierte. Ueber das Verhältnis der Komplexität des $FeCy_6'''$ zu der des $FeCy_6''''$ kann man sich nun, wie das Just[1]) und Müller und Stanisch[2]) getan haben, an Hand elektrochemischer Daten orientieren. Das Potential der Ferri-Ferro-Elektrode gegenüber der Normalkalomeleketrode beträgt nach Maitland[3])

$$\varepsilon_c = 0{,}46 + 0{,}0591 \,.\, \log \frac{(Fe^{\cdots})}{(Fe^{\cdot\cdot})} \text{ Volt},$$

das der Ferricyan-Ferrocyanelektrode nach den Messungen von Schaum[4])

$$\varepsilon_c = 0{,}15 + 0{,}0591 \,.\, \log \frac{(FeCy_6''')}{(FeCy_6'''')} \text{ Volt},$$

wobei 0,46 und 0,15 Volt die Werte der elektrolytischen Potentiale der betreffenden Elektrode sind. Setzt man den Wert $\varepsilon_c = 0{,}15$ Volt in die Potentialgleichung der Ferri-Ferroelektrode ein, so erhält man

$$0{,}15 = 0{,}46 + 0{,}0591 \,.\, \log \frac{(Fe^{\cdots})}{(Fe^{\cdot\cdot})} \text{ Volt}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich das Verhältnis der Konzentration der Ferriionen zu der der Ferroionen in einer Ferrocyan-Ferricyankalilösung gleicher Ionenkonzentration zu

$$\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}} = \text{ca. } 6 \,.\, 10^{-6} = \text{ca. } \frac{1}{170000}.$$

Die Einzelwerte der $Fe^{\cdots}$- und $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen würde man dann berechnen können, wenn man in der Lage wäre, das Potential

$$Fe_{met.} \rightleftarrows FeCy_6''''$$

zu messen. Dieses ist jedoch nach den Versuchen von Finkelstein[5]) nicht möglich, da die Eisenelektrode durch die Cyanionen der Lösung passiviert wird.

---

[1]) l. c.
[2]) Journ. pr. Chem. **79**, 83 (1909).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 268 (1906).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 316 (1899).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 102 (1902).

Aus dem vorstehenden Abschnitt geht hervor, daß das Ferrocyanion weit stärker sekundär dissoziiert ist, als dies beim Ferricyanion der Fall ist. Man könnte nun die starke Steigerung der freiwilligen Reduktion des Ferricyanides, die nach einiger Zeit eintrat, und die damit ungefähr gleichzeitig erfolgende Erhöhung der Verseifungsgeschwindigkeit darauf zurückführen, daß die aktive Masse der Cyanionen durch das entstandene Ferrocyanid sehr stark im Laufe des Versuches zunahm. Wäre dieses die Ursache der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, dann müßte auch Ferrocyankalium allein in alkalischer Lösung viel schneller verseift werden als Ferricyankalium. Die Verhältnisse in dieser Beziehung klären die folgenden drei Versuche auf, bei denen die Verseifung einer reinen Ferricyanidlösung, einer reinen Ferrocyanidlösung und die einer Lösung untersucht wurde, welche Ferrocyanid und Ferricyanid in gleicher molarer Konzentration enthielt. Die Menge verseiften Eisencyans wurde bei diesen Versuchen durch Bestimmung des ausgeschiedenen Eisenoxydes ermittelt, welches abfiltriert, in Salzsäure gelöst und nach Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Vertreiben des Schwefelwasserstoffes mit Permanganat titriert wurde. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Versuch 45.

Es wurden gemischt 50 ccm ca. 0,5 m-K_3FeCy_6, 50 ccm 0,5 m-K_4FeCy_6 und 50 ccm ca. 2 n-KOH. Die Ausgangslösung enthielt 8,34 g K_3FeCy_6 und 10,57 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ entsprechend 8,28 g K_3FeCy_6. Nachdem die Lösung 15 Stunden auf 90° gehalten war, ergab die Analyse:

In der Lösung:		0,40 g K_3FeCy_6
	19,63 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ =	15,30 „ „
Im Niederschlag:	0,3171 g $Fe(OH)_3$ =	0,99 „ „
		16,69 g K_3FeCy_6
Es waren angewandt:		8,34 g K_3FeCy_6
	10,57 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ =	8,28 „ „
		16,62 g K_3FeCy_6

Von dem angewandten Ferricyankalium waren also durch die Reaktion verschwunden: 95,2 %.

Von dem angewandten Ferrocyanid + Ferricyanid (= 16,62 K_3FeCy_6) waren verseift: 6,0 %.

Es waren also pro Minute verschwunden: 0,00882 g K_3FeCy_6.

Es waren also pro Minute verseift: 0,0011 g K_3FeCy_6.

Versuch 46.

Es wurden gemischt 100 ccm 0,5 m-K_3FeCy_6, 50 ccm 2-n KOH. Die Ausgangslösung enthielt 16,67 g K_3FeCy_6. Nachdem die Lösung 15 Stunden auf 90° gehalten war, ergab die Analyse:

In der Lösung:		16,03 g	K_3FeCy_6
	0,75 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ =	0,59 „	„
Im Niederschlag:	0,0125 g $Fe(OH)_3$ =	0,04 „	„
		16,66 g	K_3FeCy_6
Es waren angewandt:		16,57 „	„

Von dem angewandten Ferricyankalium waren durch die Reaktion verschwunden: 3,8 %.

Von dem angewandten Ferricyankalium waren verseift: 0,24 %.

Es waren also pro Minute verschwunden: 0,00071 g K_3FeCy_6.

Es waren also pro Minute verseift: 0,000044 g K_3FeCy_6.

Versuch 47.

Es wurden gemischt 100 ccm 0,5 m-$K_4FeCy_6 . 3H_2O$ und 60 ccm 2-n KOH. Die Ausgangslösung enthielt 21,13 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$. Nachdem die Lösung 60 Stunden auf 90° gehalten war, ergab die Analyse:

	In der Lösung:	20,80 g	$K_4FeCy_6 . 3H_2O$
Im Niederschlag:	0,0867 g $Fe(OH)_3$ =	0,34 „	„
		21,14 g	$K_4FeCy_6 . 3H_2O$
	Es waren angewandt:	21,13 g	„

Von dem angewandten Ferrocyankalium waren verseift: 1,6 %.

Es waren also pro Minute verseift: 0,000095 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$.

Aus Versuch 47 ergibt sich, daß das Ferrocyankalium in alkalischer Lösung keineswegs in dem Maße, als es mehr Cyanionen enthält, schneller verseift wird als das Ferricyanid. Die mittlere Verseifungsgeschwindigkeit war in Versuch 47 ungefähr nur doppelt so groß als in Versuch 46, wobei allerdings zu bedenken ist, daß ein Teil des in Versuch 46 verseiften Cyans durch Ferrocyan geliefert sein kann. Sehr interessant ist das Ergebnis von Versuch 45, daß nämlich in einer Lösung, die von vornherein Ferrocyan- und Ferri-

cyankali in gleicher Menge enthält, die mittlere Verseifungsgeschwindigkeit etwa 25mal größer ist als in einer Ferricyankalilösung, und etwa 10mal größer ist als in einer Ferrocyankaliumlösung von annähernd derselben Konzentration. Demgemäß verschwanden auch in Versuch 45 95,2 %, in Versuch 46 dagegen nur 3,8 % des angewandten Ferricyanides. Wir erhalten also das außerordentlich wichtige Resultat, daß die Gegenwart von Ferrocyankalium die freiwillige Zersetzung des Ferricyankaliums in alkalischer Lösung stark beschleunigt.

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß das Ferrocyankalium allein, obwohl es eine sehr viel größere Cyanionenkonzentration aufweist als das Ferricyankalium, nur mit wenig größerer Geschwindigkeit der Verseifung unterliegt als dieses, und daß eine gemischte Ferrocyanid-Ferricyanidlösung mit sehr viel größerer Geschwindigkeit verseift wird als eine reine Ferrocyanidlösung. Diese Erscheinung beruht vielleicht auf folgendem: Die Cyanionen des Ferrocyankaliums können durch die Ferricyanionen oxydiert werden nach:

$$2FeCy_6''' + CN' + 2OH' \rightarrow 2FeCy_6'''' + CNO' + H_2O \quad (9)$$

Die Cyansäure wird nun ebenfalls verseift nach:

$$HCNO + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Auch wenn man sich den Vorgang in dieser Weise verlaufend denkt, werden auf ein verseiftes Ferro- oder Ferricyanion weitere 12 $FeCy_6'''$ verbraucht, um die CN' in CNO' zu überführen. Die Verhältnisse werden auf diese Weise nur dann erklärt, wenn die Vorgänge nach Gleichung (9) und (10) wesentlich schneller verlaufen als der in Gleichung (6) angenommene Vorgang, bei dem das Cyanion ohne vorherige Oxydation direkt verseift wird. Geht die Verseifung über das Cyanat, so wird sich dieses auch teilweise mit dem im Elektrolyten vorhandenen Ammoniak ins Gleichgewicht setzen nach:

$$NH_4.CNO \rightleftarrows CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Dieses Gleichgewicht wurde von Fawsitt[1]) untersucht und gefunden, daß bei 90° die Gleichgewichtskonzentration an Ammoniumcyanat 5,4 % beträgt. Fawsitt stellte außerdem fest, daß Harnstoff bei höherer Temperatur in viel weitgehenderem Maße, als obiger Gleich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 601 (1902); vgl. auch Walker und Hambly, Journ. chem. Soc. London, **67**, 746 (1895) und Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 207 (1902).

Versuch 48. Temperatur 90,0°.

a) Konzentration der Ausgangslösungen { 11,29 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.; 46,25 g KOH p. L. = 0,82 n.; 114,3 g K_3FeCy_6 p. L

Zeit nach Beginn in Stunden	g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L. pro Minute verschwunden
0	114,3	
1	113,3	0,017
2	112,4	
5	109,2	0,041
8	101,9	0,046
17	77,3	0,066
27	37,9	

b) Konzentration der Ausgangslösungen { 114,3 g K_3FeCy_6 p. L.; 11,29 g $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ p. L.; 39,64 g KOH p. L. } an Gesamtalkali 0,82 n; 2,00 g NH_3 p. L.

Zeit nach Beginn in Stunden	g K_3FeCy_6 p. L.	g K_3FeCy_6 p. L. pro Minute verschwunden
0	114,3	
1	113,3	0,023
2	112,4	
5	107,5	0,033
8	101,5	0,080
17	56,8	0,056
27	22,9	

gewichtskonzentration entspricht, zersetzt werden kann, da das gebildete Ammoniumcyanat seinerseits in Ammoniumkarbonat übergeht. Auch Kaliumcyanat wird nach qualitativen Versuchen von Fawsitt bei höherer Temperatur leicht verseift.

Mit der Anschauung, daß die Verseifung des Cyans bei Gegenwart von Ferricyankalium über das Cyanat geht, würde es auch im Einklang stehen, daß Ammoniakzusatz die Geschwindigkeit der freiwilligen Reduktion alkalischer Ferricyanidlösungen, die etwas Ferrocyanid enthalten, beschleunigt. Dies geht aus Versuch 48 hervor.

Die Konzentration der Lösung des Versuches 48b, welcher von vornherein etwas Ammoniak zugesetzt war, sank in 27 Stunden von 114,3 auf 22,9 g K_3FeCy_6 p. L., die der anfangs ammoniakfreien Lösung des Versuches 48a dagegen in der gleichen Zeit von 114,3 nur auf 37,9 g K_3FeCy_6 p. L. Die starke Beschleunigung, die der freiwilligen Zersetzung des Ferricyankaliums durch Gegenwart von Ferrocyankalium erteilt wird, tritt auch in Versuch 48 hervor, wenn man ihn mit Versuch 44, der in Tabelle 47 enthalten ist, vergleicht. Bei Versuch 44, bei dem die Lösung an KOH normal war, sank die Konzentration des Ferricyanides in 29 Stunden nur von 165,34 g auf 145,1 g K_3FeCy_6 p. L., in Versuch 48a dagegen in 27 Stunden von 114,3 auf 37,9 g K_3FeCy_6 p. L.

Daß das Ferricyanid imstande ist, Cyanionen zu Cyanationen zu oxydieren, wurde in Versuch 49 festgestellt.

Versuch 49. Temperatur 90,0°.

Es wurden gemischt 100 ccm 0,5 m-K_3FeCy_6, 60 ccm 2-n KOH, 25 ccm 2-n KCN.

Zeit nach Beginn des Versuchs Minuten	g K_3FeCy_6 p. L.	Bemerkungen
0	88,41	← Berechnet aus der eingefüllten Menge
1	70,06	
15	55,61	
70	50,20	

Die Abnahme der Ferricyankonzentration, die in 70 Minuten von 88,41 auf 50,20 g K_3FeCy_6 p. L. sank, dürfte auf die Bildung von Cyanat zurückzuführen sein.

Es war nun noch der Nachweis zu erbringen, daß alkalische

Ferricyankalilösung Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert. Dieses ist in Versuch 50 geschehen:

Versuch 50. Temperatur 90,0° C.

Es wurden gemischt: 100 ccm $\frac{m}{2}$ K_3FeCy_6
60 „ 2 n-KOH
1 „ Ameisensäurelösung, enthaltend 0,83 g HCOOH.

Zeit nach Beginn des Versuchs Minuten	g K_3FeCy_6 p. L.
1	101,31
30	95,06
2 Std. 55 Min.	84,21
5 „ 08 „	66,56
6 „ 15 „	58,95
8 „ 26 „	48,58
22 „ 15 „	23,16

Wie aus Versuch 50 ersichtlich, waren nach etwa 5 Stunden bereits fast 35 % des anfangs in der Lösung vorhandenen Ferricyanids reduziert, während bei dem unter ähnlichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Ameisensäure ausgeführten Versuch 44 (siehe Tabelle 47) in etwa der gleichen Zeit noch nicht 3 % des anfangs vorhandenen Ferricyanides reduziert waren. Ohne Zweifel beruht die so sehr viel schnellere Reduktion des Ferricyanides in Versuch 50 auf einer gleichzeitigen Oxydation der Ameisensäure.

Wennschon es nach den vorstehenden Versuchen möglich ist, daß die so viel schnellere Verseifung, die der Eisencyankomplex in gemischten Lösungen von Ferro- und Ferricyanid erleidet, auf einer intermediären Bildung von Cyanat beruht, so ist der Beweis dafür noch nicht erbracht. Zu diesem Zwecke wäre zunächst die größere Verseifungsgeschwindigkeit des CNO′ gegenüber dem CN′ zu erweisen und außerdem der Gehalt der Lösungen an $FeCy_6'''$, $FeCy_6''''$, CNO′ und CN′ in den verschiedenen Stadien des Reduktionsprozesses analytisch zu verfolgen. Auf die Ausführung derartiger Versuche wurde vorläufig verzichtet, da sie über den Rahmen dieser Arbeit hinausgingen. Für die rein praktische Frage des Eindampfens alkalischer Ferricyanidlösungen genügt es, festgestellt zu haben, daß die freiwillige Reduktion vorwiegend auf der Verseifung des Eisencyankomplexes beruht und daß hierbei die Reaktion:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH \rightarrow 2K_4FeCy_6 + O + H_2O$$

nur eine untergeordnete Rolle spielt; daß ferner die freiwillige Reduktion durch gleichzeitige Anwesenheit von Ferrocyanid stark beschleunigt wird und daß endlich auch die Gegenwart von Ammoniak die Zersetzung beschleunigt.

Es ist selbstverständlich, daß die Geschwindigkeit der freiwilligen Reduktion von alkalischen Ferricyanidlösungen mit steigender OH′-Konzentration der Lösung größer und mit sinkender OH′-Konzentration der Lösung kleiner wird. Man kann nun die OH′-Konzentration ätzalkalischer Lösungen von Ferricyanid dadurch stark heruntersetzen, daß man das Aetzkali der Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure in Pottasche überführt. Schon Schönbein hat auf diese Weise die freiwillige Reduktion alkalischer Ferricyanidlösungen zu unterbinden gesucht (siehe S. 169). Ueber den Umfang, den die freiwillige Reduktion in karbonatalkalischer Lösung annimmt, orientiert Versuch 51, der in einer Lösung ausgeführt wurde, die an K_3FeCy_6 ca. 0,5 m, an K_2CO_3 ca. 0,67-n war.

Versuch 51. Temperatur 90,0° C.

Die Ausgangslösung enthielt 107,16 g K_3FeCy_6 und 46,00 g K_2CO_3 p. L.

Zeit nach Beginn des Versuchs	g K_3FeCy_6 p. L.	Zeit nach Beginn des Versuchs	g K_3FeCy_6 p. L.
0	107,16	53 Std. 30 Min.	89,01
4 Std.	107,16	69 „ 45 „	77,02
6 Std. 25 Min.	106,69	76 „ 45 „	72.76
21 „ 30 „	105,52	94 „ 15 „	64,77
32 „ 40 „	101,96	102 „ 05 „	61,93
45 „ 30 „	94,07	117 „ 55 „	56,41

Wie aus Versuch 51 hervorgeht, ist die freiwillige Reduktion des Ferricyankaliums auch in karbonatalkalischer Lösung noch ziemlich erheblich, obwohl schwächer als in ätzalkalischer Lösung. Eine Lösung, die den gleichen Ferricyanidgehalt wie die des Versuchs 50 hatte und die an KOH ca. 0,67-n war, enthielt bereits nach 70 Stunden nur noch 24,80 g K_3FeCy_6 p. L.

Aus den im vorstehenden Abschnitt wiedergegebenen Versuchen geht hervor, daß das Eindampfen ätzalkalischer und karbonatalkalischer Ferricyanidlösungen mit Verlusten an Ferricyanid verbunden ist. Je kleiner die OH′-Konzentration des Elektrolyten ist, um so geringer werden die Verluste an Ferricyanid sein. Ebenso ist anzu-

nehmen — Versuche in dieser Richtung habe ich nicht ausgeführt —, daß die Verluste an Ferricyanid kleiner sind, wenn man bei niederer Temperatur eindampft, als bei höherer Temperatur. Bei der technischen Gewinnung des Ferricyankaliums muß man also von vornherein darauf ausgehen, einen möglichst großen Teil des Ferricyankaliums schon beim Oxydationsprozeß in Form des kristallisierten, technisch reinen Salzes zu gewinnen. Dieses ist, wie gezeigt wurde, in ziemlich weitgehendem Maße beim elektrolytischen Verfahren der Fall. Wo hingegen, wie bei der Oxydation mit Permanganat, die direkte Gewinnung festen Salzes bei der Oxydation nicht gelingt, muß der Oxydationsprozeß so geführt werden, daß die zur Konzentration gelangenden Laugen möglichst frei von Alkalihydrat oder Karbonat sind.

Schluß.

Das Ziel der im vorstehenden geschilderten Versuche war, die Bedingungen, unter denen man technisch Ferricyankalium auf elektrolytischem Wege gewinnen kann, zu ermitteln. Dieses Ziel dürfte nunmehr erreicht sein. Im ersten Hauptteil der Arbeit wurde mit Hilfe anodischer Stromdichtepotentialkurven der Mechanismus der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyanions aufgeklärt, im zweiten Teil wurde der Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen, nämlich der Stromdichte, Temperatur, Konzentration und des Anodenmaterials auf die Stromausbeute festgestellt und durch Versuche gezeigt, inwieweit eine elektrolytische Darstellung von Ferricyaniden ohne Diaphragma möglich ist. Im dritten Abschnitt endlich wurde das Verhalten alkalischer Ferricyankalilösungen in der Hitze untersucht. Aus den Versuchen, deren spezielle Resultate bei den betreffenden Abschnitten diskutiert wurden, geht hervor, daß, was Wirtschaftlichkeit anlangt, der elektrolytische Prozeß zur Gewinnung des Ferricyankaliums den rein anorganischen Verfahren überlegen ist. Die Hauptergebnisse der vorliegenden Untersuchung seien hier nochmals zusammengestellt.

Resultate der Arbeit.

1. Die elektrolytische Oxydation des Ferrocyanions ist, wie sich aus der anodischen Unpolarisierbarkeit von Anoden aus Platin, Gold, Nickel, Kobalt und Kupfer in alkalischer Lösung ergibt, ein momentan verlaufender Vorgang. Man darf deshalb annehmen, daß der Mecha-

nismus des Oxydationsprozesses im Sinne von Le Blanc in einer Ladungsänderung

$$FeCy_6'''' \rightarrow FeCy_6''' + \ominus$$

besteht.

2. Anoden aus Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei und Silber sind in neutraler Lösung von Ferrocyan-Ferricyankali, solche aus Eisen, Blei, Silber und Zink auch in alkalischer Lösung dieser Stoffe stark polarisierbar. In allen diesen Fällen beruht die starke Polarisierbarkeit der Elektroden auf einer Deckschicht. Diese Deckschicht ist meist auf der Elektrode wahrnehmbar. Sie bleibt dem Auge unsichtbar am Eisen in alkalischen Ferro-Ferricyanlösungen, deren Alkaligehalt größer als 0,01-n ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß auch in diesem Falle aller Wahrscheinlichkeit nach eine Oxydhaut auf der Elektrode vorhanden ist.

3. In den Fällen, wo auf der Anode Deckschichten auftreten, muß man annehmen, daß Superoxyde in diesen bei der Oxydation des Ferrocyanions als Sauerstoffüberträger wirken. Nach der Lage der Anodenpotentiale ist es wahrscheinlich, daß am Nickel in neutraler Lösung und an mit Oxyd bedeckten Elektroden in alkalischer Lösung das Oxyd NiO_2, am Silber das Oxyd Ag_2O_2 und am Blei das Bleisuperoxyd den Oxydationsvorgang vermittelt.

4. Es wurde der Einfluß der Stromdichte auf die anodische Stromausbeute bei der elektrolytischen Darstellung des Ferricyankaliums an Nickelelektroden untersucht, wobei Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt waren. Bei gut gerührter Anodenlauge verläuft der Prozeß mit guter Stromausbeute.

5. Die Ausbeute an Ferricyanid ist, wie durch Versuche an Anoden aus Nickel, Platin, Kupfer, Eisen und Bleisuperoxyd gezeigt wurde, vom Anodenmaterial unabhängig.

6. Es wurde der Einfluß der Temperatur auf die Stromausbeute untersucht. Es wurde ein Optimum der Ausbeute bei 50 ° C. gefunden. Steigert man die Temperatur über 50 °, so sinkt die Ausbeute. Die Verminderung der Ausbeute oberhalb 50° beruht darauf, daß sich die Lösung unter Ausscheidung von Eisenoxyd zersetzt, welches die Anode mit einer Deckschicht umkleidet. Dadurch wird die Anodenspannung so stark erhöht, daß frühzeitige anodische Sauerstoffentwicklung auftritt.

7. Die direkte Herstellung festen Ferricyankaliums auf elektrolytischem Wege ließ sich mit guter Stromausbeute durchführen, wenn die Anodenlösung dauernd durch Zusatz von Ferrocyankalium an diesem Salze gesättigt gehalten wurde.

8. Versuche, die elektrolytische Oxydation des Ferrocyankaliums mit genügender Stromausbeute ohne Diaphragma durchzuführen, schlugen fehl, da es nicht gelang, die kathodische Reduktion vollkommen auszuschließen.

9. Bei der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyancalciums ohne Diaphragma an Nickelelektroden gelang es zwar, die Reduktion durch die Ausbildung kathodischer Kalkdiaphragmen vollkommen auszuschließen, jedoch verlief der Prozeß mit ungenügender anodischer Stromausbeute.

10. Die Geschwindigkeit der freiwilligen Reduktion alkalischer Ferricyankalilösungen nimmt mit der Zeit zu. Der Vorgang verläuft wie eine Autokatalyse. Bei der Reaktion findet eine Ausscheidung von Eisenoxyd statt, es wird also ein Teil der Eisencyanionen verseift. Man muß annehmen, daß die als Verseifungsprodukt auftretende Ameisensäure ihrerseits durch das Ferricyanid zu Kohlensäure oxydiert wird.

11. Alkalische Ferricyanidlösungen, denen von vornherein Ferrocyanid zugesetzt wird, werden viel schneller verseift und reduziert, als reine Ferricyanidlösungen. Dagegen ist die Geschwindigkeit der Verseifung alkalischer Ferrocyanidlösungen nur wenig größer als die alkalischer Ferricyanidlösungen, obwohl die Konzentration der durch sekundäre Dissoziation auftretenden Cyanionen in Lösungen gleicher molarer Konzentration beim Ferrocyanid ca. 170 000 mal größer ist als beim Ferricyanid.

12. Die starke Steigerung der Verseifungsgeschwindigkeit einer Ferricyanidlösung durch Zusatz von Ferrocyanid beruht wahrscheinlich darauf, daß das Ferricyanid die Cyanionen des Ferrocyanides zu Cyanationen oxydiert, welche ihrerseits mit viel größerer Geschwindigkeit der Verseifung unterliegen als die Cyanionen. Für diese Deutung des experimentellen Befundes spricht auch der Umstand, daß Zusatz von Ammoniak die Reduktion alkalischer Ferrocyan-Ferricyanlösungen stärker beschleunigt als Zusatz der entsprechenden Menge Kalilauge.

Analytische Chemie des Methylalkohols.

Von

Dr. **Hugo Bauer,**

Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule in Stuttgart.

Mit 7 Textabbildungen.

Der Methylalkohol oder Holzgeist ist nach den Angaben von Dumas[1]) im Jahre 1812 von Philips Taylor entdeckt worden; er machte aber seine Entdeckung erst 1822 bekannt und bloß beiläufig in einem an die Redaktion des Philosophical journal gerichteten Briefe. Dumas schreibt: „Hr. Döbereiner hatte kurz vorher angekündigt, daß er wirklichen Alkohol unter den Produkten der Destillation des Holzes gefunden habe, und Hr. Taylor bemerkte dagegen, daß die eigentümliche, als Alkohol bezeichnete Flüssigkeit diesem in vieler Hinsicht allerdings gleiche, dennoch aber durch wesentliche Eigenschaften von ihm verschieden sei. Wie dieser sei er flüchtig, entzündlich, mit Wasser mischbar, löse Kampfer und Gummiharze auf und könne ihn bei manchen industriellen Anwendungen ersetzen; allein mit konzentrierter Schwefelsäure gebe er keinen Schwefeläther. Hr. Taylor betrachtet ihn demnach als ein besonderes Produkt und bezeichnet ihn mit dem Namen Pyroholzäther. Verschiedene Autoren beschäftigten sich hierauf mit demselben Gegenstand. Hr. Colin (Annales de chim. et de phys. Bd. XII, S. 206) glaubte einige Analogie dieses Körpers mit dem Pyroessiggeist zu finden. Die Herren Macaire und Marcet (Bibliothèque universelle Bd. XXIV, S. 126) schrieben ihm Eigenschaften zu, welche ihn den ätherischen Oelen ähnlich erscheinen lassen. Hr. Gmelin und Hr. Berzelius machten beide in ihren Lehrbüchern einige ihnen eigentümliche Bemerkungen über diesen Körper.“

Dumas kommt dann ferner zu dem Schlusse, daß Hr. Taylor den Holzgeist vollkommen kannte und daß die nach ihm kommenden Chemiker seiner Geschichte nichts zufügten. Die einen stellten ihn mit

---

[1]) Dumas und Péligot, Ann. d. Chem. **15**, 54.

dem Alkohol zusammen, die anderen mit den Aetherarten oder den ätherischen Oelen, und niemand sah darin einen neuen Alkohol, gebildet nach der Art des gewöhnlichen Alkohols, aber durch ein neues Radikal. Niemand hatte festgestellt, daß zwischen diesem Körper und dem Alkohol Verhältnisse bestehen, wie zwischen dem Natron und Kali in der anorganischen Chemie, und dies wurde eben erst von Dumas und Péligot ausgeführt[1]).

Wie schon angeführt, wurde dieser eigentümliche bei der Holzdestillation entstehende Körper von Taylor Pyroholzäther (Aether pyrolignius) benannt. Macaire und Marcet gaben ihm den Namen Spiritus pyroxylicus, was Berzelius in seinen Jahresberichten 1826 mit Holzspiritus übersetzt.

Das Vorkommen von Methylalkohol in den Auszügen einiger grüner Pflanzen wurde von Maquenne beobachtet; in gewissen Tresterbranntweinen wurde er von Trillat aufgefunden. Man neigte daher zu der Ansicht, daß der Methylalkohol schon vor der Gärung in den Fruchtsäften enthalten sei. Nach J. Wolff[2]) trifft dies nur in gewissen Fällen zu, derselbe hat durch Versuche gezeigt, daß Methylalkohol bei einer großen Zahl von Fruchtsäften vorwiegend während der Gärung gebildet wird.

Diese Versuche wurden angestellt mit schwarzen Johannisbeeren, Pflaumen, Mirabellen, Zwetschen, Kirschen, Aepfeln und weißen und blauen Trauben. Mit Ausnahme der schwarzen Johannisbeeren konnte in den unvergorenen Fruchtsäften, in denen sich noch Kerne, Schalen usw. befanden, selbst bei fast bis auf den letzten Rest durchgeführten Destillationen weder in den ersten noch in den letzten Fraktionen Methylalkohol nachgewiesen werden. Bei den erwähnten schwarzen Johannisbeeren wurde aber nach der Vergärung wesentlich mehr Methylalkohol gefunden, als in dem unvergorenen Saft. Der Methylalkoholgehalt in den Destillaten der verschiedenen vergorenen Fruchtsäfte ist nach J. Wolff folgender:

100 Volumen des aus ihnen gewonnenen Alkohols von 90° enthalten	Methylalkohol
bei schwarzen Johannisbeeren	über 2 Volumen
„ Pflaumen	etwa 1 „
„ Zwetschen	etwa 1 „
„ Mirabellen	etwa 1 „

[1]) Dumas und Péligot, Ann. de Chem. **15**, 54.
[2]) Wolff, Z. U. N. **4**, 291.

bei süßen und sauren Kirschen . . .	mit oder ohne Kerne vergoren	0,5 bis 1	Volumen	
„ Aepfeln		0,2 „	0,3	„
„ weißen und blauen Trauben	Saft ohne Kerne vergoren . . .		„ 0,03	„
	Saft mit Kernen vergoren . . .	0,15 „	0,4	„
	Trester	0,15 „	0,6	„

Von H. Bauer und R. Engler[1]) wurde das Vorkommen geringer Mengen von Methylalkohol in einem ohne Zusatz von Zucker vergorenen Safte von Johannisbeeren bestätigt.

Spuren von Methylalkohol hat Sanglé-Ferrière und Cuniasse[2]) auch im Weindestillate gefunden.

Durch die Untersuchungen von A. Lieben[3]) kann als erwiesen erachtet werden, daß im Wiesengras und in Baumblättern Methylalkohol oder Methylester vorkommen.

Nach Mitteilungen der Firma Schimmel & Co.[4]) findet sich in den Kohobationswässern des Sadebaumöls und des Sandelholzöles Methylalkohol neben Diacetyl und Furfurol.

Bei der trockenen Destillation von Zellulose wird nach Klason, v. Heidensteiner und Norlin[5]) Methylalkohol nicht oder nur in Spuren erhalten; der bei der Holzdestillation entstehende Methylalkohol stammt also aus dem Lignin.

Nach Czókás[6]) entsteht Methylalkohol bei der trockenen Destillation der Hanf- und Leinbrechlinge; das dabei gewonnene Destillat enthält neben Methylalkohol noch Holzessig mit 49,5% Essigsäurehydrat.

Walter Löb hat beobachtet, daß bei längerer Einwirkung von Bleihydroxyd auf wäßrige Formaldehydlösungen bei 70° außer Hexosen auch Pentose, reichlich Zuckersäure neben Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, Ameisensäure, Akrolein und Methylalkohol entstehen[7]).

---

[1]) H. Bauer und R. Engler, Pharm. Zentralhalle 1913, 445.

[2]) Sanglé-Ferrière und Cuniasse, Chem. Zentralbl. 1903, I, 898.

[3]) Lieben, Monatsh. f. Chem. **19**, 353.

[4]) Chem. Zentralbl. 1903, I, 1087.

[5]) Klason, v. Heidensteiner und Norlin, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1205.

[6]) Czókás, Chem. Ztg. **32**, 985; Chem. Zentralbl. 1908, II, 1475; Chem. Zentralbl. 1909, II, 1179.

[7]) W. Löb, Biochem. Ztg. **26**, 231; Chem. Zentralbl. 1910, II, 556.

Besonderes Interesse hat der Methylalkohol durch die Massenvergiftungen erlangt, welche im Dezember 1911 unter den Asylisten in Berlin vorgekommen sind. Die eingehenden Untersuchungen der von diesen genossenen Speisen und Getränke haben als Ursache der Vergiftung den Genuß von Methylalkohol in Form von Trinkbranntwein ergeben. Mehr als 400 Liter Methylalkohol sind damals nach Verdünnung mit Aethylalkohol und Wasser zum Ausschank gekommen und im ganzen sind mehr als 1000 Liter Methylalkohol beschlagnahmt worden; 70 Tote und 95 Erkrankte konnten gezählt werden.

Juckenack sagt in seinem auf der 11. Hauptversammlung Deutscher Nahrungsmittelchemiker gehaltenen Vortrag über die Giftigkeit des Methylalkohols folgendes[1]):

„Daß der Methylalkohol als solcher und nicht infolge von Verunreinigungen giftig ist, hat auch das Gericht bedenkenfrei festgestellt, auch nicht etwa giftige Essenzen haben den im angegebenen Falle in Betracht kommenden Trinkbranntwein zu einem giftigen Genußmittel gemacht. Als unsinnig hat sich auch die Behauptung erwiesen, Methylalkohol werde an der Luft in Formaldehyd und Ameisensäure oxydiert und wirke daher giftig. Charakteristisch ist, daß der Methylalkohol nur außerordentlich langsam im Körper oxydiert wird, daß er sich infolgedessen bei fortgesetztem Genuß auch relativ geringer Mengen im Körper stark anhäuft, wodurch sich manche Fälle von Erblindung und tödlichem Ausgange leicht erklären, und daß hierauf der Umstand zurückzuführen ist, daß man im Körper von Personen, die erst tagelang nach dem letzten Methylalkoholgenuß erkrankt sind, sowie in allen Leichen Methylalkohol chemisch nachweisen kann. Als Oxydationsprodukte des Methylalkohols findet man im Harn Ameisensäure. Formaldehyd war in Leichenteilen nicht nachweisbar."

Im Anschluß an diese Berliner Massenvergiftungen ist dann von verschiedenen Seiten auf früher schon vorgefallene Vergiftungsfälle hingewiesen worden. Es hat sich dadurch gezeigt, daß dieselben gar nicht so selten sind, wenn sie auch den enormen Umfang wie in dem Berliner Fall bis dahin noch nicht erreicht haben.

Besonders auffallend ist unter den Vergiftungserscheinungen die Abnahme des Sehvermögens, welche bis zur völligen Erblindung führen kann. Störungen des Gesichtssinnes erfolgen nach einer nicht tödlichen Gabe schon nach einigen Stunden, erscheinen zumeist aber vor

[1]) Juckenack, Z. U. N. 1912, 9.

dem tödlichen Ausgang und gehen mit Einengung oder mit zentraler anhaltender Verdunkelung des Gesichtsfeldes einher [1]).

Man hat daher der Vermischung von Branntwein mit Methylalkohol ein erhöhtes Interesse zugewandt und so hat auch die analytische Chemie des Methylalkohols manche Erweiterung und Verbesserung erfahren. Die vorliegende Schrift bezweckt eine Zusammenstellung der für die analytische Chemie des Methylalkohols in Betracht kommenden Methoden.

Für den analytischen Nachweis des Methylalkohols sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen, in erster Linie die Art und die Natur der den Methylalkohol begleitenden Stoffe. In der Mehrzahl der Fälle wird man es mit einem Nachweis desselben neben Aethylalkohol zu tun haben. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß man bei der Prüfung von Trinkbranntweinen auf Methylalkohol auch mit der Gegenwart von ätherischen Oelen, Essenzen usw. rechnen muß. Der Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols ist daher mitunter sehr umständlich und zeitraubend. Doch besitzen wir heute verschiedene Methoden, welche es uns in nicht zu schwieriger Weise ermöglichen, die Anwesenheit von Methylalkohol in den verschiedenen Spirituspräparaten nachzuweisen. Außerdem ist aber auch in dem käuflichen Formalin neben Formaldehyd noch Methylalkohol von der Herstellung enthalten und endlich kann eine Bestimmung des Methylalkohols neben Aceton notwendig sein.

I. Nachweis von Methylalkohol neben Aethylalkohol.

Man hat nach verschiedenen Methoden gesucht, um einen direkten Nachweis des Methylalkohols neben Aethylalkohol zu ermöglichen, und tatsächlich sind auch verschiedene bekannt.

Abgesehen von diesem direkten Nachweis des Methylalkohols neben Aethylalkohol laufen die übrigen Methoden, deren heute zahlreiche bekannt sind, auf zwei verschiedene Reaktionen hinaus.

Im einen Falle oxydiert man das betreffende Alkoholgemisch und erhält dann ein Gemenge von Formaldehyd und Acetaldehyd bzw. Reaktionsprodukten dieser Aldehyde, wie Methylal, Acetal usw., im anderen Falle werden die beiden Alkohole mit Jod und Phosphor in ihre Jodide übergeführt, deren verschiedene Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit eine Isolierung bzw. einen Nachweis des Methyljodids ermöglichen.

[1]) Pharm. Zentralhalle **53**, 123.

In dem erstgenannten Falle kommt es dann beim endlichen Nachweis auf einen solchen des Formaldehyds hinaus, wobei als erste Forderung der Brauchbarkeit der Reaktion die ist, daß die betreffende Reaktion typisch für den Formaldehyd ist und daß sie durch die bei der Oxydation entstehenden Nebenprodukte, wie Acetaldehyd, Essigsäure usw., nicht in ihrer Empfindlichkeit beeinträchtigt wird.

A. Reaktionen des Formaldehyds, welche für den Methylalkoholnachweis in Betracht kommen.

1. Wie v. Baeyer[1]), v. Baeyer und ter Meer[2]), Kleeberg[3]) und Tollens[4]) fanden und Councler[5]) beim Phloroglucin näher studierte, geben ein- und mehrwertige Phenole mit Formaldehyd beim Erwärmen mit Salzsäure amorphe, in Wasser unlösliche Kondensationsprodukte. So gibt Phloroglucin mit selbst verdünnter Formaldehydlösung und Salzsäure bald eine weißliche Trübung, welche sich allmählich zu hellroten, dicken Flocken unbestimmter Konstitution verdichtet. Man hat hier eine recht empfindliche Reaktion auf Formaldehyd und alle Methylen enthaltenden Verbindungen und braucht dieselben nur mit einem Gemenge gleicher Volumina Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und Wasser und etwas eingestreutem Phloroglucin zu erwärmen, bis allmählich Sieden eintritt. Sind keine Formaldehyd oder Methylen enthaltende Stoffe zugegen, so bemerkt man, abgesehen von etwaiger geringer Gelbfärbung, nichts Besonderes; sind jedoch die genannten Stoffe zugegen, so tritt, nachdem sich alles aufgelöst hat, Trübung und Abscheidung von gelbroten Flocken ein.

Statt Phloroglucin in salzsaurer Lösung zu verwenden, kann man auch dieses Reagens in alkalischer Lösung zur Anwendung bringen. Man benutzt von einer 0,1%igen Phloroglucinlösung 2 ccm, mischt dieselbe mit 1 ccm konzentrierter Kalilauge und gibt die auf Formaldehyd zu prüfende Flüssigkeit zu. Ist solcher zugegen, so entsteht eine deutliche Rotfärbung. Beachtenswert ist, daß die Reaktion nur in verdünnter Lösung von Formaldehyd eintritt. Starke Lösungen geben keine Färbung, eine 3%ige Lösung gibt erst himbeerrote Färbung, während 0,0004 bis 0,5 % die stärkste und 0,000004 % Formaldehyd noch deutliche Rötung zeigen[6]).

[1]) v. Baeyer, Berl. Ber. **5**, 1094.
[2]) v. Baeyer und ter Meer, Berl. Ber. **7**, 1200.
[3]) Kleeberg, Ann. d. Chem. **263**, 283.
[4]) Tollens, Berl. Ber. **25**, 3213.
[5]) Councler, Chem. Ztg. **20**, Nr. 59.
[6]) Vanino, Pharm. Zentralhalle **40**, 101; Chem. Zentralbl. 1899, I, 710.

2. Zu demselben Zwecke verwendet Lebbin[1]) eine Resorcinlösung in Natronlauge und zwar 5 % Resorcin und 40 bis 50 % Natronhydrat. Gleiche Volumina dieser Lösung sind der zu untersuchenden wäßrigen Flüssigkeit, welche frei von Farbstoffen und Eiweißkörpern sein muß, zuzusetzen, es wird dann zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit kurze Zeit (bis zu $^1/_2$ Minute) siedend erhalten. Selbst bei Gegenwart sehr geringer Mengen Formaldehyd tritt deutliche Rötung ein. Die Grenze der Empfindlichkeit für rein wäßrige Lösung ist $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Milliontel. Diese Reaktion kann als eine spezifische auf Formaldehyd angesehen werden; nur dem Chloroform und solchen Verbindungen, welche mit Laugen Chloroform bilden, kommt eine ähnliche Reaktion zu. Da die Grenze der Chloroformprobe mit Resorcin-Natronlauge schon bei 1 : 5000 liegt, solche Lösungen noch nach Chloroform riechen und $^1/_{50000}$ noch durch die Isonitrilreaktion nachgewiesen werden kann, so sind Verwechslungen ausgeschlossen. Hinderlich für diese Reaktion sind die Eiweißkörper. Bei Gegenwart von Pepton und Albumosen oder Albumin kann man nur relativ große Mengen von Formaldehyd auf diese Weise erkennen. Hier wie auch bei Milch muß man den Formaldehyd erst mit Wasserdampf abdestillieren und das Destillat zur Prüfung verwenden.

Mülliken und Scudder[2]) prüfen auf Formaldehyd ebenfalls mit Resorcin; sie arbeiten aber nicht in alkalischer Lösung, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure. Zu einer wäßrigen Lösung des Formaldehyds gibt man $^1/_2$ %ige wäßrige Lösung von Resorcin und unterschichtet die Flüssigkeit vorsichtig mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht an der Berührungsstelle beider Schichten eine rote Zone. Bei sehr geringen Mengen von Formaldehyd muß auch die Resorcinmenge verringert werden, da ein Ueberschuß schadet. Die Reaktion wird verhindert durch die Anwesenheit von sekundärem und tertiärem Butylalkohol, Dimethyläthylcarbinol und Ameisensäure. Jandrier[3]) hat ferner gefunden, daß auch Akrolein, selbst in einer Verdünnung von 1 : 10000, fast die gleiche Reaktion gibt und daß Spuren von Furfurol genügen, um die Färbung recht beträchtlicher Mengen von Formaldehyd zu verdecken.

3. A. Jorissen beobachtete, daß Formaldehyd mit salzsaurem

[1]) Lebbin, Pharm. Ztg. **42**, 18; Chem. Zentralbl. 1897, I, 370.

[2]) Mülliken und Scudder, Am. chem. Journ. **21**, 266.

[3]) Jandrier, Ann. chim. appl. anal. **4**, 156; Chem. Zentralbl. 1899, I, 1296.

Morphin und konzentrierter Schwefelsäure eine intensive purpurrote Färbung gibt, welche in Indigoblau übergeht. Er empfiehlt, zur Ausführung in ein Porzellanschälchen ein Kriställchen Morphinchlorhydrat und 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 6 Teile Wasser) zu geben und in die farblose Lösung einen befeuchteten Glasstab mit einer Spur Formaldehyd zu tauchen. Diese Probe ist am empfindlichsten, wenn man die angegebene Konzentration der Schwefelsäure verwendet. Wie bei der späteren Besprechung des auf dieser Reaktion beruhenden Methylalkoholnachweises ausgeführt wird, sind in der Art der Ausführung dieser Reaktion verschiedene Aenderungen empfohlen worden.

4. Rimini hat gefunden, daß die von Simon für das Phenylhydrazin vorgeschlagene Reaktion, bei Gegenwart von Nitroprussidnatrium, Trimethylamin und Natronlauge eine Rotfärbung zu geben, nicht dem Trimethylamin zukommt, sondern durch Formaldehyd hervorgerufen wird, welcher in Präparaten von Trimethylamin ihrer Entstehung nach vorkommen kann. Reines Trimethylamin gibt die Reaktion nicht. Rimini verwendet daher das Phenylhydrazin und Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Alkali zum Nachweis von Formaldehyd. Versetzt man 15 ccm einer sehr verdünnten Formaldehydlösung mit 1 ccm einer verdünnten Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat, dann mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Nitroprussidnatriumlösung und endlich mit konzentrierter Natronlauge, so erhält man eine Blaufärbung, welche nach kurzer Zeit in Rot übergeht.

Statt mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung gelingt die Reaktion auch mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung.

10 ccm der Aldehydlösung werden nacheinander mit 2 ccm einer wäßrigen 4%igen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, mit 6 Tropfen 10%iger Eisenchloridlösung und 5 ccm Salzsäure versetzt. Acetaldehyd ruft eine hellgelbe Färbung, Formaldehyd eine himbeerrote Färbung hervor, die bei einer Mischung von 1 Teil Methylalkohol mit 100 Teilen Aethylalkohol noch deutlich ist. Es empfiehlt sich eine Vergleichsprobe mit Aethylalkohol.

5. Nach Denigès[1]) verschwindet die Färbung, welche Fuchsindisulfit mit dem gleichen Volumen einer genügend verdünnten Acetaldehydlösung gibt, nach einer Reihe von Stunden, während die mit Formaldehyd entstehende Färbung mit der Zeit an Stärke zunimmt

[1]) Denigès, Compt. rend. de l'acad. des sciences **150**, 529; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1552.

und sehr beständig ist. Dieser Unterschied tritt vor allem in schwefelsaurer Lösung zutage und kann zum Nachweis von Spuren von Formaldehyd in Gegenwart relativ großer Mengen von Acetaldehyd dienen. Die Fuchsinschwefligsäurelösung stellt man dar, indem man 50 ccm einer gesättigten Natriumbisulfitlösung mit einer Lösung von 1 g Fuchsin in 1 Liter Wasser mischt und mit 1 ccm reiner Schwefelsäure ansäuert [1]).

6. 5 ccm einer Formaldehyd enthaltenden Flüssigkeit werden mit 2 ccm frischer Milch und 7 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht. 1,124, welche auf 100 ccm 0,2 ccm einer 10%igen Eisenchloridlösung enthält, in einem geräumigen Probiergläschen gemischt und etwa ½ Stunde im schwachen Sieden erhalten. Durch Vorversuche ist festzustellen einerseits, daß die Milch frei von Formaldehyd ist, und anderseits, daß sie auf Zusatz von Formaldehyd die Reaktion gibt.

7. Neben diesen Farbenreaktionen des Formaldehyds ist auch noch die vom Fleischbeschaugesetz angeführte Reaktion, welche zur Bildung von Hexamethylentetramin führt, zu erwähnen. Formaldehyd gibt mit Ammoniak ein Kondensationsprodukt, das Hexamethylentetramin, welches mit Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid charakteristische Fällungen liefert. Man dampft die Formaldehyd enthaltende Flüssigkeit unter zeitweiligem Zusatze geringer Mengen Ammoniakflüssigkeit zur Trockene. Bei Gegenwart von nicht zu geringen Mengen Formaldehyd hinterbleiben charakteristische Kristalle. Der Rückstand wird in etwa 4 Tropfen gelöst, von der Lösung je 1 Tropfen auf einen Objektträger gebracht und mit den beiden folgenden Reagentien geprüft: a) Mit 1 Tropfen einer gesättigten Quecksilberchloridlösung: Es entsteht sofort oder nach kurzer Zeit ein kristallinischer Niederschlag; bald sieht man drei- und mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder. b) Mit 1 Tropfen einer Kaliumquecksilberjodidlösung und einer sehr geringen Menge verdünnter Salzsäure: Es bilden sich hexagonale sechsseitige hellgelb gefärbte Sterne.

B. Direkter Nachweis von Methylalkohol neben Aethylalkohol.

William Dehn [2]) hat die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Methylalkohol untersucht; er fand dabei, daß dieser Alkohol, in verdünnter Lösung mit Natriumhypobromit zusammengebracht, sofort einen Niederschlag von Kohlenstofftetrabromid bildet, daneben entsteht

[1]) Nakai, Pharm. Zentralhalle **53**, 1138.

[2]) Dehn, Journ. americ. Chem. Soc. **31**, 1220; Chem. Zentralbl. 1910, I, 249.

aber auch in größerer Menge Ameisensäure. Bei Zusatz von überschüssigem Methylalkohol bildet sich eine ölige Abscheidung, welche aus Kohlenstofftetrabromid und Bromoform besteht. Da nun Aethylalkohol nicht sofort mit Natriumhypobromit reagiert, so kann nach Dehn dieses Verhalten zum Nachweis von Methylalkohol verwendet werden.

Fred Klein[1]) verwendet zur Unterscheidung von hochprozentigem Aethylalkohol und Methylalkohol das verschiedene Verhalten beider Alkohole gegen eine Mischung von Selensäure und Silberhalogenverbindungen. Gibt man zu wenigen Kubikzentimetern des Alkohols, der, wenn er nicht in hochprozentigem Zustande vorliegt, vorher noch einmal destilliert werden muß, 1 bis 2 Tropfen Selensäure und eine Spur einer Silberhalogenverbindung, am vorteilhaftesten Silberbromid, so entsteht bei Aethylalkohol ein weißer, in Wasser löslicher amorpher Niederschlag, andernfalls erhält man keinen oder aber einen kristallinischen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit klar ist. Die Reaktion läßt sich auf die Ester der beiden Alkohole anwenden.

Dupré[2]) hat ein Verfahren angegeben, welches darauf gegründet ist, daß der Alkoholgehalt des zu untersuchenden Branntweins nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt wird; nämlich einerseits aus dem spezifischen Gewicht und anderseits aus der Dampfspannung bei 100° mit Hilfe des Geißlerschen Vaporimeters. Dupré ging dabei von der Annahme aus, daß der Methylalkohol bei 100° eine größere Dampfspannung hat als der Aethylalkohol. Dies ist aber von Hehner[3]) bestritten worden, welcher bei der Prüfung des Verfahrens fand, daß wohl roher Methylalkohol bei 100° eine erheblich größere Dampfspannung hat als der Aethylalkohol, daß aber bei reinem Methylalkohol der Unterschied nicht so groß ist. Nach Dupré enthält dann ein Branntwein Methylalkohol, wenn der Alkoholgehalt, welcher im Vaporimeter gefunden wurde, größer ist als derjenige, welcher sich aus dem spezifischen Gewichte berechnet. Nicht übersehen darf aber werden, daß namentlich der Aldehyd, aber auch noch andere Stoffe, welche in dem Branntwein enthalten sein können, eine erheblich höhere Dampfspannung zeigen als der Methylalkohol. Eine geringe Menge Aldehyd könnte also demnach einen Methylalkoholgehalt

[1]) Klein, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1781.
[2]) Dupré, Analyst **1**, 1 (1876).
[3]) Hehner, Analyst **12**, 25 (1887); s. a. Windisch, Arb. a. d. K. G.-A. Ber. **8**, 283 (1893).

vortäuschen; das Verfahren kann nur dann befriedigende Resultate geben, wenn reiner Aethylalkohol mit einem größeren Gehalt von Methylalkohol vorliegt.

J. T. Miller[1]) und später E. van de Vyvere[2]) benutzten zu einer Trennung des Aethylalkohols vom Methylalkohol die Eigenschaft des letzteren, mit Chlorcalcium eine Verbindung der Formel $CaCl_2 + 4CH_4O$ zu geben, welche bei 100° beständig ist. Sie ist nicht flüchtig; man kann deshalb den Aethylalkohol von ihr abdestillieren. Man muß nun das Gemisch der beiden Alkohole zuerst durch Destillieren über Pottasche völlig entwässern, dann versetzt man das Destillat mit dem gleichen Gewicht trockenem Chlorcalcium, läßt 24 Stunden stehen und destilliert den Aethylalkohol auf dem Wasserbade ab. Im Rückstand befindet sich die Verbindung des Methylalkohols mit dem Chlorcalcium; sie läßt sich durch Wasser leicht in ihre Komponenten spalten und wenn man jetzt von neuem wieder destilliert, so erhält man im Destillat wäßrigen Methylalkohol.

Dieses Verfahren wurde von H. R. Draper[3]) und J. Tuck[4]) geprüft und im ganzen als brauchbar befunden. Windisch[5]) konnte dies jedoch nicht bestätigen; es gelang ihm nicht, auf dem Wasserbade sämtlichen Aethylalkohol abzudestillieren. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit reinem Alkohol und mit solchem ausgeführt, welcher 5, 2, 1 und $^1/_2$ % Methylalkohol enthielt. Wenn nach dem Behandeln mit Chlorcalcium und Abdestillieren auf dem Wasserbade der Rückstand mit Wasser zersetzt und einer erneuten Destillation unterworfen wurde, so erhielt man immer noch beträchtliche Mengen von Aethylalkohol. Nimmt man als richtig an, daß die Verbindung $CaCl_2 + 4CH_4O$ tatsächlich bei 100° beständig ist, so wäre das Verfahren immerhin geeignet zur Konzentration des Methylalkohols in Flüssigkeiten, welche nur wenig davon enthalten.

Von Caillot de Poncy[6]) stammt eine Methode, welche auf der größeren Löslichkeit des Methyloxalats in Wasser im Vergleich zum Aethyloxalat beruht. 10 ccm des zu prüfenden Branntweins werden mit 10,8 g Oxalsäure versetzt, das Gemisch mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Aethyl-

[1]) Miller, Pharm. Journ. and Transact. [2], **10**, 465 (1869).
[2]) Van de Vyvere, Bull. soc. chim. [2], **40**, 199 (1884).
[3]) Draper, Pharm. Journ. and Transact. [2], **6**, 641 (1865).
[4]) Tuck, ebenda [2], **7**, 168 u. 172 (1866).
[5]) Windisch, Arb. a. d. K. G.-A. **8**, 285 (1893).
[6]) Caillot de Poncy, Dingl. polyt. Journ. **254**, 500 (1884).

alkohol und etwa vorhandener Methylalkohol werden dadurch in ihre Oxalsäureester übergeführt. Man nimmt nun 2 ccm der Esterlösung, versetzt dieselben mit 10 ccm Wasser und schüttelt um; die Ester werden hierdurch zum größten Teile abgeschieden und sinken in schweren Tropfen zu Boden, zum Teil bleiben sie aber auch in Wasser gelöst, und da Methyloxalat in Wasser leichter löslich ist als Aethyloxalat, so bleibt eine um so größere Menge Ester gelöst, je mehr Methylalkohol vorhanden ist. Man filtriert die wäßrige Lösung ab und versetzt mit Ammoniak, hierdurch gehen beide Oxalsäureester in Oxamid über, welches sich als weißer kristallinischer Niederschlag abscheidet, und dessen Menge von derjenigen der gelösten Oxalsäureester abhängig ist. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt. Aus Aethyloxalat erhält man entsprechend dem in Wasser gelösten Aethyloxalat 6,6% Oxamid und aus Methyloxalat entsprechend dem gelösten Methyloxalat 14,65 bis 15% der Alkohole an Oxamid. Für je 1% Methylalkohol erhält man also 0,14 bis 0,15% Oxamid mehr als 6,6%.

Windisch[1]) prüfte das Verfahren an reinem Aethylalkohol und an Mischungen desselben mit 5, 3, 2, 1 und ½% Methylalkohol und konnte tatsächlich Unterschiede in den gewonnenen Oxamidmengen beobachten; dieselben sind jedoch sehr klein und bei der ziemlich rohen Ausführung der Versuche, welche von dem Urheber des Verfahrens vorgeschrieben ist, recht unsicher. Windisch spricht noch die Möglichkeit aus, daß die Ausführung des Verfahrens sich verfeinern ließe, so daß es möglich wäre, die Genauigkeit der Ergebnisse zu erhöhen und das Verfahren brauchbar zu machen.

Sailer[2]) empfiehlt zum raschen Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol die Ueberführung desselben in den Salicylsäuremethylester, welcher an seinem charakteristischen Geruche sehr leicht zu erkennen ist. Es ist jedoch, um Irrtümer zu vermeiden, vorteilhaft, wenn man stets einen Kontrollversuch mit reinem Spiritus ausführt. Man nimmt zwei weithalsige Kölbchen zu 100 ccm, bringt auf den Boden derselben je 0,5 g Natriumsalicylat und in das eine Kölbchen 1 g reinen, in das andere 1 g des zu untersuchenden Alkohols. Nach dem Auflösen tröpfelt man viermal je 5 Tropfen (nicht mehr) konzentrierte Schwefelsäure in jedes Kölbchen. Zwischen jeder erneuten Zugabe

---

[1]) Windisch, Arb. a. d. K. G.-A. 8, 285 (1893).

[2]) Sailer, Pharm. Ztg. 1912, 93; Chem. Zentralbl. 1912, I, 885.

läßt man eine Pause von ca. 1 Minute eintreten, da sonst infolge zu starker Erwärmung störende Dämpfe von Aethylverbindungen usw. auftreten. Bei Vorhandensein von Methylalkohol tritt $^3/_4$ bis 1 Minute nach der letzten Zugabe der deutliche Geruch des Salicylsäuremethylesters auf. Gibt man zu der Mischung noch eine Aufschwemmung von 0,4 g gebranntem Kalk in 2 ccm Natronlauge und läßt 1 Minute stehen, so ist ein erneuter, verschärfter, mehr dem Methylphenyläther ähnlicher Geruch wahrnehmbar. Wichtig ist, daß diese Angaben genau einzuhalten sind, vor allem muß ein stärkeres Erhitzen vermieden werden.

Von Reichardt[1]) wurde gefunden, daß sich eine Unterscheidung von Methyl- und Aethylalkohol mittels Oxalsäure und alizarinsulfosaurem Natrium ermöglichen läßt. Zu 1 ccm Natronlauge (DAB) läßt man im Reagenzglas 2,5 ccm Alkohol mittels Pipette einlaufen, setzt 1 Tropfen einer 1%igen alizarinsulfosauren Natriumlösung hinzu und schwenkt um, so daß eine klare blauviolette Mischung entsteht. Nun fügt man auf einmal 0,3 g über Schwefelsäure entwässerte Oxalsäure in Substanz hinzu und schüttelt mehreremal tüchtig durch. Liegt Aethylalkohol vor, so bleibt die Färbung bestehen, andernfalls bildet sich eine am Reagenzglas haftende, schmutzig violettfarbene, gelatineartige Masse, die sich nach einigen Stunden gelb färbt. Reichardt gibt für den chemischen Vorgang der Reaktion folgende Erklärung. Bei der Einwirkung von Oxalsäure im Ueberschuß bei Gegenwart von alkalischen Alizarinlösungen auf hochprozentigen Methylalkohol oder diesen enthaltende Ersatzpräparate werden unter auffallender Wärmeentwicklung sowohl zusammengesetzte Methylester gebildet, als auch saure Oxalate und methylhaltige Alizarinverbindungen von gelber Farbe abgeschieden. Letztere sind zum Teil an saure Oxalate gebunden und gehen durch Oxydation an der Luft wieder in solche von roter Farbe über. Wichtig bei der Ausführung der Reaktion ist es, die angegebenen Mengenverhältnisse genau einzuhalten.

Nach M. Scholtz[2]) ist die Umwandlung des amorphen Bebeerins in das kristallinische Alkaloid durch Methylalkohol so charakteristisch und vollzieht sich so leicht, daß sie zur Erkennung des Methylalkohols dienen kann. Man bringt zu diesem Zwecke einige Zentigramm amorphen Bebeerins mit einigen Tropfen Methylalkohol

---

[1]) Reichardt, Pharm. Ztg. 1912, 33; Chem. Zentralbl. 1912, I, 606.
[2]) Scholtz, Arch. Pharm. **250**, 684; Chem. Zentralbl. 1913, I, 433.

zusammen und beobachtet unter dem Mikroskop. Nach kurzer Zeit wird man die gut ausgebildeten prismatischen Stäbchen des kristallisierten Bebeerins erkennen. Auch Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol, z. B. gleiche Teile beider Alkohole, rufen die Reaktion noch deutlich hervor.

C. Ueberführen des Methylalkohols in Formaldehyd durch Behandeln mit einer glühenden Kupferspirale.

Das einfachste Verfahren, den Methylalkohol zu Formaldehyd zu oxydieren, ist wohl dasjenige mit einer glühenden Kupferspirale. Diese letztere wird durch Erhitzen bis zur Rotglut in Kupferoxyd übergeführt, und wenn man sie jetzt mit Methylalkohol zusammenbringt, so wird dieser zu Formaldehyd oxydiert und das Kupferoxyd gleichzeitig zu metallischem Kupfer reduziert. Zur Ausführung der Reaktion hat man nur eine glühende Kupferspirale mehrmals in die Methylalkohol enthaltende Flüssigkeit einzutauchen und erhält dann bei nicht zu geringen Mengen des nachzuweisenden Methylalkohols so viel Formaldehyd, daß man die bekannten Reaktionen auf diesen zur Anwendung bringen kann.

Wiley[1]) beschreibt zwei Methoden, wobei in beiden Fällen die Oxydation des mit Wasser verdünnten Alkohols zu Formaldehyd mit einer in die fragliche Lösung eingetauchten, vorher zu heller Rotglut erhitzten Kupferspirale ausgeführt wird. Mit einem Tropfen Resorcinlösung gibt die so erhaltene Formaldehydlösung in Berührung mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure eine rosenrote Zone. Butylalkohol, Dimethylcarbinol und Ameisensäure geben eine ähnliche Reaktion, doch ist die Farbenfolge und die Art des schließlich gebildeten flockigen Farbstoffes ganz anders. Bei der von diesem Chemiker angegebenen zweiten Methode läßt sich in einem Gemisch von 1 Teil Methylalkohol und 20 Teilen Aethylalkohol nach vorheriger Oxydation mittels der glühenden Kupferspirale der gebildete Formaldehyd durch alkalische Phloroglucinlösung nachweisen. Zur Entfernung des Acetaldehyds setzt er Wasserstoffsuperoxyd zu und nachher, um den Ueberschuß des letzteren unschädlich zu machen, 10%ige Natriumthiosulfatlösung. Die durch die alkalische Phloroglucinlösung hervorgerufene Rotfärbung ist je nach der Menge des Methylalkohols mehr oder weniger intensiv.

[1]) Wiley, Americ. Journ. Pharm. 77, 101—106; Chem. Zentralbl. 1905, I, 1113.

Kahn[1]) oxydiert ebenfalls zum Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol mit einer rotglühenden Kupferspirale durch wiederholtes Eintauchen in das mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Untersuchungsobjekt. Er gießt dann auf die Flüssigkeit 1 ccm Milch, setzt einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung zu und läßt dieses Gemisch vorsichtig auf einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure fließen und zwar so, daß sich beide Flüssigkeiten nicht mischen. Bei Gegenwart von Formaldehyd bzw. Methylalkohol tritt innerhalb 3 Minuten an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine violettblaue Zone auf.

Scudder und Riggs[2]) haben die Methode des Nachweises von Methylalkohol durch Oxydation mit glühender Kupferspirale und Prüfung der Oxydationsprodukte mit Milch und eisenchloridhaltiger Salzsäure geprüft und dabei gefunden, daß die Probe so empfindlich ist, daß eine 10%ige Lösung von Aethylalkohol, Essigsäure und Aceton bei dieser Behandlung auch geringe Mengen Formaldehyd liefert. Sie geben daher mit Milch und Eisenchlorid-Salzsäure ebenfalls eine Violettfärbung, welche von der des Methylalkohols nicht zu unterscheiden ist. Die Probe kann daher nach Scudder und Riggs für den Nachweis des Methylalkohols in Gemischen nicht allgemein Anwendung finden.

Utz[3]) befürchtete bei dieser Methode, daß, wenn geringe Mengen Methylalkohol vorliegen, der Formaldehyd durch das glühende Kupfer verflüchtigt würde; seine diesbezüglichen Untersuchungen haben aber ergeben, daß diese Befürchtung ungerechtfertigt ist. Er konnte dann noch weiter konstatieren, daß Aceton eine ähnliche Färbung bei gleicher Behandlung gibt, daß aber dieselbe nicht so schön und auch nicht so intensiv ist.

Sadtler[4]) bespricht, bei Gelegenheit einer Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zum Nachweis von Methylalkohol neben Aethylalkohol, vor allem die Methode mit dem Nachweis des Formaldehyds nach Müllicken und Scudder und gibt einige Verbesserungen an.

---

[1]) Kahn, Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg.; Pharm. Ztg. **50**, 651; Chem. Zentralbl. 1905, II, 711.

[2]) Scudder und Riggs, Journ. americ. Soc. **28**, 1202; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1285.

[3]) Utz, Pharm. Zentralhalle **46**, 736; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1467.

[4]) Sadtler, Americ. Journ. Pharm. **77**, 106; Chem. Zentralbl. 1905, I, 1113.

Prescott[1]) führt ebenfalls das Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol durch Oxydation mit glühender Kupferspirale in die betreffenden Aldehyde über, entfernt dann den Acetaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd, den Ueberschuß des letzteren mit Natriumthiosulfat und weist jetzt den Formaldehyd nach Vanino mit alkalischer Phloroglucinlösung nach. Es lassen sich auf diese Weise 5% Methylalkohol nachweisen, Amylalkohol stört die Reaktion nicht und zum Vergleich empfiehlt Prescott die Anstellung der Resorcin-Schwefelsäurereaktion nach Müllicken und Scudder.

Prescott arbeitet nach folgender Vorschrift: Man gibt in ein 16 mm weites, 16 cm langes Probierrohr 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols bzw. eine etwa 1 ccm absoluten Alkohols entsprechende Menge, verdünnt mit 8 ccm destilliertem Wasser, führt eine rotglühend gemachte Kupferspirale so oft auf den Boden des Röhrchens und läßt sie dort etwa 1 Sekunde (vier- bis sechsmal), bis der untere Teil der Spirale mit Oxyd überzogen bleibt, und schließt dann diesen Teil des Verfahrens mit einem nochmaligen letzten Eintauchen der Spirale. Man setzt jetzt zur Flüssigkeit 6 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, filtriert in eine 20 bis 25 ccm fassende Porzellanschale von 7 bis 8 cm Durchmesser, fügt nach 3 Minuten 2 ccm 10%ige Natriumthiosulfatlösung hinzu und versetzt die Flüssigkeit nach 2 bis 3 Minuten mit 3 ccm Phloroglucinlösung (1 g Phloroglucin, 20 g Natriumhydroxyd, Wasser bis 200 ccm). Man hat jetzt genau auf die zuerst erscheinende Farbe zu achten. Ein glänzendes Kirsch- oder Himbeerrot, aber nicht Purpurrot, zeigt die Gegenwart von Methylalkohol an; diese Farbe erscheint und verschwindet rasch, ihre Intensität steht im direkten Verhältnis zur Menge des Methylalkohols im Aethylalkohol. War nicht genügend Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt worden, war also nicht sämtlicher Acetaldehyd oxydiert worden, so tritt langsam eine orangegelbe Farbe auf, und wurde nicht alles Wasserstoffsuperoxyd durch Natriumthiosulfat zerstört, so erscheint allmählich eine schwache Purpurfarbe.

Leonhard D. Haigh[2]) schlägt vor, die Methode von Prescott in folgender Weise zu vereinfachen und abzuändern: 1 ccm des Alkohols oder ein dieser Menge Alkohol entsprechendes Volumen der alkoholischen Flüssigkeit verdünnt man in einem von außen mit Wasser gekühlten Reagenzrohre mit destilliertem Wasser auf 10 ccm, taucht

[1]) Prescott, Pharm. Arch. **4**, 86; Chem. Zentralbl. 1901, II, 562.
[2]) Haigh, Pharmac. Review **21**, 404; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1215.

in diese Flüssigkeit so oft (fünf- bis sechsmal) auf einen Augenblick eine 3 cm lange rotglühende Kupferspirale ein, bis der größte Teil des Alkohols oxydiert ist, filtriert sodann den Inhalt des Reagenzrohres in ein zweites Glas und kocht die Flüssigkeit so lange, bis der Geruch nach Acetaldehyd ganz oder nahezu ganz verschwunden ist. Hierauf läßt man erkalten, gießt die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und setzt 5 Tropfen der alkalischen Phloroglucinlösung hinzu. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt sofort eine lebhaft rote Färbung auf, welche 2 bis 3 Minuten bestehen bleibt, während bei ausschließlicher Anwesenheit von Aethylalkohol nur eine schwach rötliche, rasch verblassende Färbung erscheint. An Stelle der alkalischen Phloroglucinlösung kann auch das Reagens von Rimini[1]) (S. 286) benutzt werden. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt in beiden Fällen 1 Teil Methylalkohol auf 20 Teile Aethylalkohol.

D. Ueberführen des Methylalkohols in Formaldehyd durch Oxydation mit Kaliumdichromat.

Trillat[2]) oxydiert den Methylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wobei Formaldehyd entsteht; aus reinem Aethylalkohol erhält man dagegen ein Gemenge von Acetaldehyd, Aethylal und Essigsäure. Zum Nachweis von entstandenem Formaldehyd kondensiert er den letzteren mit Dimethylanilin und erhält hierbei das Tetramethyldiaminodiphenylmethan, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

20 ccm des zu untersuchenden Alkohols werden mit einer Lösung von 30 g Kaliumdichromat in 300 ccm Wasser versetzt, die Lösung abgekühlt und 100 g 20%ige Schwefelsäure zugegeben. Nach 1 Stunde wird abdestilliert. Der aus dem Aethylalkohol gebildete Acetaldehyd destilliert zuerst über; es wird daher der zuerst übergehende Anteil verworfen, das übrige Destillat wird neutralisiert und nochmals destilliert. Dann werden 100 ccm des Destillates mit 2 ccm sorgfältig rektifiziertem Dimethylanilin und 1 ccm 10%iger Schwefelsäure unter Druck 5 Stunden lang auf 65 bis 70° erhitzt. Darauf macht man alkalisch und treibt das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf über. Man säuert dann mit Essigsäure an und versetzt mit einer Suspension von Bleisuperoxyd in Wasser. Das Auftreten einer blauen Färbung zeigt die Gegenwart von Methylalkohol an. Das aus Aethylal entstehende Kondensationsprodukt $(CH_3)_2N.C_6H_4.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H.C_6H_4.N(CH_3)_2$

[1]) Rimini, Ann. di Farmacol. 1898, 97; Chem. Zentralbl. 1898, I, 1152.
[2]) Trillat, C. r. **127**, 232; Chem. Zentralbl. 1898, II, 585.

zeigt keine Färbung, daher auch nicht reiner Aethylalkohol. Immerhin empfiehlt aber Trillat, eine Vergleichsprobe mit reinem Methylalkohol anzustellen.

Diese Methode gestattet den Nachweis von 1 % Methylalkohol in Aethylalkohol; sie kann verschärft werden, so daß man 0,2 % Methylalkohol noch sicher nachweisen kann, wenn man denselben durch fraktionierte Destillation anreichert [1]). Wichtig ist, daß das Dimethylanilin sehr gut gereinigt ist und bei der Wasserdampfdestillation vollständig verjagt wird.

Jules Wolff [2]) hat bei der Nachprüfung des Trillatschen Verfahrens gefunden, daß Dimethylanilin beim Erhitzen auf 70 bis 75 ° in geschlossenem Gefäß bei Gegenwart von Essigsäure mit einigen Tropfen Methylalkohol oder Aethylalkohol nach 3 Stunden ein Kondensationsprodukt liefert, welches sich ebenso verhält wie Trillatsche Base. Erwärmt man nur bei 60 bis 65 °, oder läßt man 24 Stunden bei Zimmertemperatur einwirken, so tritt die Base nicht mehr auf; das Kondensationsprodukt von Methylal und Dimethylanilin wird durch längeres Kochen mit Sodalösung wieder zerstört, die Neutralisation hat daher genau zu erfolgen.

Angesichts dieser Erfahrungen hat Wolff das Trillatsche Verfahren verbessert. Die Wolffsche Vorschrift lautet daher folgendermaßen: 15 g Kaliumdichromat werden in 130 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 70 ccm reine verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) und 10 ccm des zu untersuchenden Alkohols zugegeben. Man läßt das Gemisch 20 Minuten lang miteinander in Berührung und destilliert. Von dem Destillat werden die ersten 25 ccm verworfen, von den nächsten 100 ccm werden 50 mit 1 ccm reinem Dimethylanilin versetzt und in einem gut verschlossenen Fläschchen 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man gibt dann 4 bis 5 Tropfen einer sehr verdünnten Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert genau mit Natronhydrat. Nach Zugabe von Bimssteinstücken werden 30 ccm abdestilliert. Zum Rückstand setzt man 25 ccm Wasser und 1 ccm Essigsäure und beobachtet, ob hierauf durch Bleisuperoxyd eine blaue Färbung entsteht.

Nur eine rein blaue Färbung, vom Blau der Fehlingschen Lösung, gibt die volle Sicherheit, daß Methylalkohol vorhanden ist. Unzuverlässig sind grüne, gelbgrüne oder selbst blaugrüne Färbungen,

---

[1]) Trillat, Ann. chim. anal. appl. **4**, 42; Chem. Zentralbl. 1899, I, 641.
[2]) Jules Wolff, Ann. chim. anal. appl. **4**, 83; Chem. Zentralbl. 1899, I, 759.

da sie von dem Acetaldehyd herrühren können[1]). Das Dimethylanilin muß sehr sorgfältig gereinigt sein. Robine läßt zu diesem Zwecke 500 g des käuflichen Präparates 1 bis 2 Stunden unter häufigem Umschütteln mit Calciumchlorid in Berührung, filtriert dann und destilliert unter Benutzung eines Kugelaufsatzes. Hierbei wird der bei 192° übergehende Teil aufgefangen. Zur Prüfung des Dimethylanilins auf Reinheit wird ein Kubikzentimeter mit 50 ccm Wasser und 2 bis 3 Tropfen Essigsäure 2½ Stunden auf 70 bis 80° erwärmt, dann das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf abdestilliert und mit Bleisuperoxyd wie zur Probe auf Methylalkohol weiter behandelt. Das für rein befundene Präparat wird in gelben Gefäßen unter Glasverschluß im Dunkeln aufbewahrt.

Das Bleisuperoxyd ist ebenfalls auf seine Reinheit zu prüfen und ferner ist zu beachten, daß die Menge des zugesetzten Bleisuperoxyds die Deutlichkeit der Reaktion beeinflußt.

Für die Eindeutigkeit der Probe ist es wichtig, den gebildeten Acetaldehyd zu verjagen. In gewissen Fällen hat sich übrigens Methylalkohol noch in dem Rückstand nachweisen lassen, so daß es nicht ratsam ist, es beim Abdestillieren von zwei Fraktionen (25 ccm, welche den Acetaldehyd enthalten, und 100 ccm, von denen 50 ccm zur weiteren Behandlung verwendet werden) zu belassen, sondern möglichst vollständig abzudestillieren und auch die später übergehenden Fraktionen zu prüfen. Die unvollständige Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins gibt leicht zu Zweifeln bezüglich der Farbreaktion Anlaß.

Bei Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen ist es Robine gelungen, bis zu 0,1 % Methylalkohol nachzuweisen.

Mit ganz geringen Abänderungen in bezug auf die Menge des zu verwendenden Alkohols, des zur Oxydation benutzten Kaliumdichromats und der Verdünnung empfiehlt auch Aufrecht[2]) das Trillatsche Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol bei Gegenwart von Aethylalkohol.

Wolff[3]) macht dann noch darauf aufmerksam, daß mit Caramel gefärbte Branntweine unter dem Namen Kognak in den Handel kommen, und daß durch Destillation eines Gemisches von Saccharose mit Schwefelsäure und Wasser aldehydartige Produkte sich bilden,

[1]) Robine, Ann. chim. anal. appl. **6**, 127; Chem. Zentralbl. 1901, I, 1390.

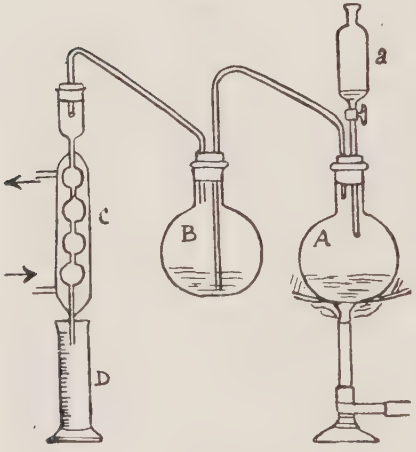
[2]) Aufrecht, Pharm. Ztg. **57**, 33; Chem. Zentralbl. 1912, I, 606.

[3]) Wolff, Bull. de l'assoc. de Sucr. et Dest. **28**, 1623; Chem. Zentralbl. 1907, I, 1450.

welche mit Dimethylanilin wie die Polymeren des Formaldehyds reagieren. Nur Lävulose zeigt diese Eigenschaft, nicht Glukose, Laktose und Galaktose. Wolff empfiehlt daher, bei den Untersuchungen von Alkoholen, welche Saccharose, Invertzucker oder Caramel enthalten, die Prüfung erst nach vorhergehender Destillation auszuführen.

Bono[1]) verwendet zur Ausführung der Oxydation von Methyl- und Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nebenstehend abgebildeten Apparat. In dem etwa 200 ccm fassenden Kolben A läßt man durch das Trichterrohr a 25 ccm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit und nachher 50 ccm destilliertes Wasser zufließen. Der Kolben B enthält 50 ccm einer oxydierenden Dichromatlösung, d. h. einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumdichromat, welche 60 ccm Schwefelsäure im Liter enthält. Die Flüssigkeit des Kolbens A wird zum Sieden erhitzt. Die dann sich entwickelnden Dämpfe erzeugen am Boden des Kolbens B ein Geräusch, das aufhört, sobald die oxydierende Mischung die Siedetemperatur erreicht hat. Bei dem Stoßen der Dämpfe des Methyl- und Aethylalkohols auf die oxydierende Mischung dürfte zunächst nur Aethylalkohol zu Aldehyd oxydiert werden. Der Methylalkohol wird zum größeren Teile von der Mischung in Form eines Zwischenoxydationsproduktes (vielleicht als Acetal) zurückgehalten, so daß in den ersten 25 ccm des Destillats wohl Acetaldehyd, kaum aber Formaldehyd nachweisbar ist. Dieser Teil des Destillats ist daher für die weitere Untersuchung ohne Bedeutung. Wenn das den Kugelkühler durchfließende Destillat in der graduierten Vorlage 25 ccm erreicht hat, wird eine andere Vorlage an die Stelle der ersten gebracht und darin noch 10 ccm aufgefangen. In diesen prüft man dann mit den geeigneten Reaktionen auf Formaldehyd. Bono empfiehlt hierzu die Phenylhydrazin-Nitroprussidnatriumprobe. Die Empfindlichkeit dieses Nachweises erreicht 2 bis 1 % Methylalkohol. Soll die Untersuchung

Fig. 1.



[1]) Bono, Chem. Ztg. 1912, 121.

mit starkem Aethylalkohol ausgeführt werden, so nimmt man 10 ccm desselben, welche sogleich mit Wasser auf ein Volumen von 75 ccm verdünnt werden. Bei an Methylalkohol sehr reichen Flüssigkeiten empfiehlt es sich, die ersten 35 ccm des Destillats beiseite zu stellen und zu der Prüfung nur die folgenden 10 ccm zu verwenden.

Aehnlich ist auch die Vorschrift, welche Voisenet[1]) zur Oxydation des Methylalkohols gibt. Nach seinen Angaben liefert bei der Oxydation mit Chromsäure der Aethylalkohol neben Essigsäure und Essigester als Hauptprodukt Acetaldehyd und Aethylal, der Methylalkohol als Hauptprodukt Methylal bzw. Methylendiäthylat und Kohlensäure, aber keinen freien Formaldehyd. Von diesen Oxydationsprodukten destilliert der Acetaldehyd zuerst über, darauf folgen die Acetale des Acetaldehyds und des Formaldehyds, den Schluß bildet das Aethylal. Zum Nachweis des gebildeten Formaldehyds benutzt Voisenet die von ihm aufgefundene Reaktion dieses Aldehyds mit nitrithaltiger Salzsäure bei Gegenwart von Eiweiß eine violette Färbung zu geben; Acetaldehyd und Aethylal verursachen dabei Gelbfärbung, Methylal und Methylendiäthylat geben die charakteristische Violettfärbung des Formaldehyds. Man verdünnt ein 10 ccm absolutem Alkohol entsprechendes Volumen des zu untersuchenden Alkohols mit destilliertem Wasser auf 50 ccm, setzt 5 g gepulvertes Kaliumdichromat und 30 ccm 20%ige (Gewichtsprozent) Schwefelsäure hinzu, schüttelt bis zur Auflösung des Dichromats, läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stunde stehen und destilliert. Zur Destillation benutzt man einen Kolben von 125 ccm Fassungsvermögen mit kurzem Hals und einem 30 cm langen, 4 mm weiten Abzugsrohr, das über einem graduierten, 50 ccm fassenden Zylinder endigt und in der Länge von 20 cm von einem Kühler umgeben ist. Die Destillation wird derartig geleitet, daß 30 ccm im Laufe einer Stunde übergehen. Diese ersten 30 ccm enthalten den gesamten Acetaldehyd und werden verworfen. Die nun folgende Fraktion von 20 ccm, in welcher sich das Methylal befinden muß, wird wie folgt geprüft: In einem Reagenzrohr versetzt man 4 ccm des Destillats (zweite Fraktion) mit 1 ccm 10%iger Eiweißlösung, bereitet aus frischem Hühnereiweiß, und $^1/_5$ seines Volumens an destilliertem Wasser und 15 ccm starker Nitritsäure[1]), schüttelt, bis das Eiweiß in Lösung gegangen ist und bringt das Rohr in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad. Bei Gegenwart von Methylal, d. h. also bei

[1]) Voisenet, Bull. soc. chim. [3], **33**, 1198; Chem. Zentralbl. 1906, I, 90.

Anwesenheit von Methylalkohol, entsteht eine violette Färbung, welche bei einem Gehalt von 2% Methylalkohol am intensivsten ist. Als vorteilhaft erachtet Voisenet die Anstellung eines blinden Versuchs. Die Empfindlichkeitsgrenze ist $^1/_{20000}$.

Diese Vorschrift gilt für einen Gehalt an Methylalkohol von 0,1 bis 10%. Ist der Gehalt an diesem größer, so ist das 10 ccm absolutem Alkohol entsprechende Alkoholvolumen auf 100 ccm zu verdünnen, die Flüssigkeit in einem 200 ccm-Kolben mit 10 g Kaliumdichromat und 60 ccm 20%iger Schwefelsäure zu versetzen und die erste Fraktion von 50 ccm Destillat zu verwerfen. Bei einem Gehalt von weniger als 0,1% Methylalkohol verdünnt man das betreffende Alkoholvolumen auf 25 ccm, versetzt die Flüssigkeit in einem 75 ccm-Kolben mit 2 g Kaliumdichromat und 12 ccm 20%iger Schwefelsäure, verwirft die ersten in $^1/_2$ Stunde überzudestillierenden 15 ccm und stellt mit der zweiten Fraktion von 10 ccm die Reaktion an. Bewegt sich der Gehalt an Methylalkohol zwischen $^1/_{10000}$ und $^1/_{20000}$, so empfiehlt es sich, eine 5%ige Eiweißlösung und die schwache Nitritsäure zu verwenden.

Die Aldehyde mit Phenolcharakter geben eine analoge violette Färbung; sie ist aber im Gegensatz zu derjenigen des Formaldehyds gegen Reduktionsmittel recht beständig.

Hinkel[1]) oxydiert ein Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol mit Kaliumdichromat oder Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung. Im letzteren Falle nimmt man auf 1 ccm des Alkoholgemisches 0,8 g Ammoniumpersulfat und 3 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), im ersteren Falle 1,5 g Kaliumdichromat und 1,5 g konzentrierte Schwefelsäure. Man fügt dann sowohl bei der einen wie bei der anderen Methode 20 ccm Wasser hinzu, erhitzt das mit Kühler versehene Kölbchen über offener Flamme und sammelt je 2 ccm des Destillats in fünf Reagenzgläsern; die zwei ersten enthalten nur Acetaldehyd, die letzten drei prüft man auf Methylalkohol. Zu diesem Zwecke benutzt Hinkel die Morphin-Schwefelsäurereaktion, hat dieselbe aber in der Art der Ausführung etwas abgeändert. Er gibt zu einer verdünnten wäßrigen Lösung von Formaldehyd einige Tropfen einer $^1/_2$%igen Lösung von Morphinhydrochlorid und läßt am Rande des Glases konzentrierte Schwefelsäure unter die Formaldehydlösung fließen. Man erhält dann an den Berührungsstellen beider Flüssigkeiten bei Gegenwart von Formaldehyd einen violettblauen Ring,

[1]) Hinkel, The Analyst **33**, 417; Chem. Zentralbl. 1909, I, 46.

während bei Gegenwart von Acetaldehyd eine orange Färbung entsteht, welche allerdings geringe Mengen von Formaldehyd verdecken kann. Der violettblaue Ring ist selbst bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 noch sichtbar.

Vorisek[1]) oxydiert eine Probe von 0,5 bis 1 ccm in einem Reagenzglase mit 1 ccm Chromsäurelösung (0,8%ig, frei von Schwefelsäure) und verdünnt das Gemisch mit 4 bis 5 ccm Wasser. Nach Zusatz von einigen Stückchen Bimsstein werden rasch 3 bis 4 ccm der Flüssigkeit unter Verwendung eines zweifach gebogenen Glasrohres als Kühler in ein anderes Reagenzrohr abdestilliert. Das Destillat wird auf Formaldehyd geprüft. Zu diesem Zwecke wird dasselbe mit 1 Tropfen 0,4%iger Eisenchloridlösung und 2 Tropfen Albuminlösung (ein Eiereiweiß in 50 ccm Wasser gelöst, filtriert und mit Chloroform konserviert) gemischt und 4 bis 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure (frei von Salpetersäure und salpetriger Säure) vorsichtig, ohne daß Erwärmung eintritt, untergeschichtet. Eine scharf ausgeprägte violette Zone erscheint sofort an der Berührungsstelle der Schichten, wenn mehr als 5% Methylalkohol zugegen waren. Bei kleineren Mengen Methylalkohol (1 bis 5%) erscheint die Färbung innerhalb 1 Minute, bei Mengen unter 1% in mehreren Minuten. Vorisek gelang es, unter den angegebenen Bedingungen 0,001 g Methylalkohol in 1 ccm Aethylalkohol nachzuweisen.

E. Ueberführen des Methylalkohols in Formaldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Durch Kaliumpermanganat wird der Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert, der Aethylalkohol zu Essigsäure. Lobry de Bruyn[2]) hat gefunden, daß der Aethylalkohol von diesem Oxydationsmittel leichter angegriffen wird als der Methylalkohol. Eine Lösung von festem Kaliumpermanganat in beiden reinen Alkoholen entfärbt sich beim Aethylalkohol in 5 Minuten, beim Methylalkohol in 10 Minuten, wiewohl die letztere Lösung viermal mehr gelöst hält und dann auch stärker gefärbt ist. Einen ähnlichen Unterschied haben übrigens schon Dumas und Péligot[3]) im Verhalten der beiden Alkohole gegen Platinschwamm und Luft festgestellt. Der Aethylalkohol wird heftiger und schneller oxydiert als der Methylalkohol. Es ist daher

[1]) Vorisek, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 823; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1083.
[2]) Lobry de Bruyn, Berl. Ber. **26**, 270.
[3]) Wagner, Journ. f. prakt. Chem. **44**, 257.

nicht richtig, wenn Wagner behauptet, daß der Methylalkohol oxydabler sei als der Aethylalkohol. Cazeneuve und Cotton[1]) benutzen die oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats auf Methylalkohol und Aethylalkohol als eine Methode zur schnellen Erkennung des mit Holzgeist denaturierten Alkohols. Hierbei wird der mit Methylalkohol versetzte Aethylalkohol durch Kaliumpermanganat rascher oxydiert als reiner Aethylalkohol. Dies rührt aber nicht von dem Methylalkohol, sondern von den in den Präparaten des Handels enthaltenen Verunreinigungen her. Chemisch reinem Methylalkohol kommt diese reduzierende Wirkung nicht zu. Cazeneuve und Cotton versetzen in einem Probierrohre 10 ccm des zu untersuchenden Alkohols mit 1 ccm einer Kaliumpermanganatlösung 1 : 1000. Reiner Aethylalkohol soll das übermangansaure Kali unter Gelbfärbung erst in 20 Minuten entfärbt haben, holzgeisthaltiger dagegen sofort.

Habermann[2]) hat diese Methode etwas modifiziert, so daß sie auch dann anwendbar sein soll, wenn der Weingeist neben Methylalkohol noch ätherische Oele oder Extraktivstoffe, wie Zucker und ähnliches enthält. Nach seinen Beobachtungen geht die Entfärbung des Kaliumpermanganats durch Methylalkohol bei Zusatz von Kaliumhydroxyd noch charakteristischer vor sich. Hiergegen wendet sich Schoorl[3]), welcher darauf aufmerksam macht, daß die Habermannsche Methode den prinzipiellen Irrtum enthält, daß Kaliumpermanganat durch reinen Methylalkohl kräftiger und schneller reduziert werden soll als Aethylalkohol, was ja oben als falsch bezeichnet wurde. Habermann und Oesterreicher haben vermutlich mit acetonhaltigem, also nicht chemisch reinem Methylalkohol gearbeitet. Schoorl hält demnach den Wert dieser Methode für gering und empfiehlt zum Nachweis geringer Mengen Methylalkohol neben Aethylalkohol die Methoden von Trillat, Wolff und von Riche-Bardy.

Nach all dem kommt dieses Verhalten gegen Kaliumpermanganat nicht dem reinen Methylalkohol zu, sondern den in demselben enthaltenen Aldehyden und Ketonen. Außerdem steht dem Verfahren noch der Umstand entgegen, daß die Branntweine wohl ausnahmslos Aldehyde enthalten, welche sehr stark reduzierend auf Kaliumpermanganat einwirken[4]). Dagegen kann die Fähigkeit des Kaliumpermanganates, den Methylalkohol zu Formaldehyd zu oxydieren, dazu

[1]) Cazeneuve und Cotton, Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 584.
[2]) Habermann, Zeitschr. f. anal. Chem. **27**, 663.
[3]) Schoorl, Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 426.
[4]) Windisch, Arb. a. d. K. G.-A. **8**, 282 (1893).

dienen, den ersteren mit Hilfe der bekannten Reaktionen auf Formaldehyd nachzuweisen.

Denigès[1]) oxydiert ein Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol in der Weise, daß er in ein Reagenzrohr 0,1 ccm desselben bringt und 5 ccm einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung und 0,2 ccm Schwefelsäure zumischt; nach 2 bis 3 Minuten wird durch 8%ige Oxalsäurelösung entfärbt und dann der Flüssigkeit, nachdem sie maderagelb geworden ist, noch 1 ccm Schwefelsäure zugegeben und geschüttelt. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, fügt man 5 ccm Fuchsindisulfitlösung hinzu, worauf nach einigen Minuten eine charakteristische violette Färbung auftritt, welche um so intensiver ausfällt, je mehr Holzgeist zugegen ist. Nach 15 Minuten ist das Maximum der Färbung erreicht; bei 1% Methylalkohol ist die Färbung noch recht stark, bei 1‰ noch sichtbar. Durch vorheriges Fraktionieren des zu prüfenden Alkohols kann man die Empfindlichkeit des Verfahrens noch wesentlich erhöhen.

Die Gegenwart von Aethylalkohol wirkt bei diesem Nachweis nicht nur nicht störend, sondern sogar günstig, da er eine intermediäre Bildung von Formolacetal, welches besonders leicht mit Fuchsindisulfit reagiert, herbeiführt. Zum Nachweis von Methylalkohol in wäßriger Lösung verfährt man daher, nachdem man zuvor auf die Anwesenheit von Formol geprüft und eventuell eine Fraktionierung ausgeführt hat, in der Weise, daß man 3 ccm der Lösung, die nicht mehr als 3 bis 4% Holzgeist enthalten darf, mit 0,1 ccm reinem Alkohol, 2 ccm 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung und 0,2 ccm Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit nach 2 bis 3 Minuten wie oben weiter behandelt.

Die Oxydation des Methylalkohols kann auch bei Verwendung von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung so geleitet werden, daß Formaldehyd entsteht. Nach Fendler und Mannich[2]) wird diese Oxydation durch Eintragen von gepulvertem Kaliumpermanganat in die schwefelsaure Lösung unter guter Kühlung ausgeführt. In ähnlicher Weise verfuhr auch Bukowski[3]) bei der Untersuchung einer größeren Anzahl von Spirituspräparaten; die von diesem gegebene Vorschrift zur Ausführung der Reaktion deckt sich im Prinzip

[1]) Denigès, Compt. rend. de l'acad. sciences **150**, 832; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1992.

[2]) Fendler und Mannich, Arb. aus dem pharm. Institut der Universität Berlin, III, 1.

[3]) Bukowski, Pharm. Post **43**, 129; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1645.

mit der von Fendler und Mannich[1]). Dasselbe Verfahren verwendet auch Wirthle als Vorprüfung bei Untersuchung von Branntweinen auf Methylalkohol[2]). Man destilliert zuerst 100 ccm der zu prüfenden Spirituosen zur Ermittlung des Alkoholgehaltes. Von dem Destillate wird die anderthalbfache Menge des vorhandenen Alkohols, höchstens aber etwa 45 bis 50 ccm abdestilliert und die übergegangene Flüssigkeit fraktioniert. Sind größere Mengen Methylalkohol zugegen, so machen sich diese schon durch die niedrige Siedetemperatur beim Fraktionieren bemerkbar. Als erste Fraktion werden etwa 15 ccm aufgefangen, welche man noch einmal fraktioniert, wobei man 3 ccm Destillat sammelt. Hiervon wird 1 ccm mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter sehr guter Kühlung und kräftigem Schütteln 1 g Kaliumpermanganat in gepulvertem Zustande und in kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit wird durch ein trockenes Filter filtriert, 1 ccm des rötlich gefärbten Filtrats unter bisweiligem Umschütteln vorsichtig erwärmt, wobei Entfärbung eintritt, und nach dem Erkalten mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlen versetzt. Es ist zu empfehlen, gleichzeitig einen blinden Versuch mit 1 ccm 90 volumprozentigem Alkohol, welcher 0,02 ccm Methylalkohol enthält, in der gleichen Weise auszuführen.

Die schließlich erhaltenen farblosen Mischungen der oxydierten Lösungen mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt man mit salzsaurem Morphin, und zwar verwendet Wirthle nicht eine Lösung von 0,05 g Morphinhydrochlorid in 2,5 ccm Schwefelsäure, sondern das salzsaure Morphin in Substanz.

Wirthle hat außer der eben beschriebenen Methode zum Nachweis des gebildeten Formaldehyds auch noch andere herangezogen, wie die von Arnold und Mentzel[3]) zum Nachweis von Formaldehyd in Milch empfohlene Reaktion mit Phenylhydrazin und Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Alkali und die in dem Fleischbeschaugesetz angeführte Reaktion des aus Formaldehyd dargestellten Hexamethylentetramins mit Sublimat.

So gute Resultate die erstere Reaktion bei der Prüfung von Milch auf Formaldehyd liefert, so überaus empfindlich erweist sie sich bei der Vorprüfung von Spirituosen auf Methylalkohol; denn ein großer Teil der von Wirthle untersuchten Proben Kognak und Liköre gab

[1]) Fendler und Mannich, Apoth.-Ztg. **25**, 369; Chem. Zentralbl. 1910, II, 597.

[2]) Wirthle, Z. U. N. 1912, 2, 16.

[3]) Arnold und Mentzel, Chem. Ztg. **26**, 246 (1902).

eine schwächere oder stärkere Reaktion, ohne daß von einem Zusatze von Methylalkohol oder denaturiertem Spiritus gesprochen werden konnte. Während also diese Reaktion sich als zu empfindlich erwiesen hat, ist bei derjenigen mit Hexamethylentetramin das Gegenteil der Fall; hier muß die ursprüngliche Lösung schon mehrere Dezigramm Methylalkohol enthalten, damit die mikrokristallinische Reaktion schön eintritt.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Verfahrens sei erwähnt, daß ein Branntwein, der 1 % Methylalkohol enthält, bei genauer Innehaltung der Vorschrift im allgemeinen schon nach 2 bis 3 Minuten eine deutliche Reaktion (Violettfärbung) liefert, und daß es daher nicht ratsam ist, Reaktionen, die erst nach längerer Zeit eintreten, noch zu berücksichtigen, wenn man auf die Verwendung von Methylalkohol als Surrogat für Sprit fahndet. Besondere Vorsicht ist bei Rum und einigen aus Früchten hergestellten Branntweinen geboten, weil diese Produkte anscheinend normal Spuren von Methylalkohol oder einer Methylalkoholverbindung enthalten können[1]).

Statt mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, verwendet C. Nakai Ammoniumpersulfat in verdünnter schwefelsaurer Lösung[2]). Ein Gemisch von 3 ccm der weingeisthaltigen Probe, 2,5 g Ammoniumpersulfat und 8 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) wird mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und abdestilliert. Je 5 ccm des Destillats werden in fünf gesonderten Vorlagen aufgefangen. Darauf wird jedes Destillat mit 2 Tropfen Fuchsin-Schwefligsäurelösung gekocht und nach dem Abkühlen mit 1 bis 3 ccm einer stannisalzhaltigen Stannochloridlösung versetzt. Enthält die zu untersuchende Probe keine Spur von Methylalkohol, so tritt die Entfärbung bei der dritten bis fünften Fraktion viel schneller als bei den ersten beiden ein, während dagegen schon bei Vorhandensein von $^1/_{10000}$ Methylalkohol die blaue Farbe der späteren Fraktionen mehrere Stunden lang nach dem Entfärben der ersten unverändert bleibt. Die blaue Farbe gewinnt desto mehr an Violett, je mehr Methylalkohol in der Probe enthalten ist.

F. Ueberführen des Methylalkohols in Methyljodid.

Die Alkohole lassen sich allgemein durch die Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor in die betreffenden Alkyljodide über-

---

[1]) Juckenack, Z. U. N. 1912, 2, 10.

[2]) Nakai, Pharm. Zentralhalle **53**, 1138 (1912).

führen, so erhält man aus Methylalkohol das Methyljodid nach folgender Gleichung:

$$3\,CH_3OH + PJ_3 = CH_3J + H_3PO_3.$$

Dieses Methyljodid läßt sich nun mit Anilin unter Bildung von Dimethylanilin in Reaktion bringen.

$$C_6H_5NH_2 + 2\,CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,HJ.$$

Riche und Bardy[1]) führen den Methylalkohol zum Zwecke seines Nachweises in Methyljodid bzw. Dimethylanilin über. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das letztere durch Oxydationsmittel in einen prachtvollen Farbstoff, in das Methylviolett umgewandelt wird, wogegen dies bei dem Diäthylanilin nicht der Fall ist. Nach Windisch[2]) ist diese Methode von Riche und Bardy das weitaus sicherste und empfindlichste Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol. Man arbeitet nach Windisch am vorteilhaftesten folgendermaßen: 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins werden mit 15 g Jod und 2 g amorphem Phosphor versetzt und die alsbald unter heftiger Reaktion sich bildenden Alkyljodide auf dem Wasserbade abdestilliert. Als Vorlage dient ein kleiner Scheidetrichter mit 30 bis 40 ccm Wasser. Die Alkyljodide werden von dem überstehenden Wasser getrennt und in ein Kölbchen mit nicht zu weitem Hals gebracht, in das man vorher 6 ccm frisch destilliertes Anilin gegossen hat. Beim Erwärmen des Gemisches im Wasserbade auf 50 bis 60° erstarrt das Ganze unter heftiger Reaktion: es hat sich jodwasserstoffsaures Dialkylanilin gebildet. Nach Beendigung der Umsetzung fügt man kochendes Wasser hinzu und kocht stark, bis die Lösung klar geworden ist. Auf Zusatz von Kali wird die freie Base (Dialkylanilin) abgeschieden, welche als schwach gelbes Oel auf der Oberfläche schwimmt; durch Zusatz von Wasser bringt man die Base in den Hals des Kölbchens und läßt sie sich klären.

Zur Oxydation eignet sich sehr gut eine von A. W. Hofmann angegebene Mischung von Chlornatrium, Kupfernitrat und Quarzsand. Man verreibt 2 g Chlornatrium, 3 g Kupfernitrat und 100 g Sand zu einem gleichmäßigen Gemisch, trocknet dasselbe bei 50° und zerdrückt von neuem die zusammengebackenen Klümpchen, bis die Sandkörner alle wieder vereinzelt sind. Von diesem trockenen Oxydationsgemisch bringt man 10 g in ein 2 cm weites Probierrohr, läßt 1 ccm der dargestellten Base darauftropfen, mischt mit einem Glasstab gut

[1]) Riche und Bardy, Compt. rend. **80**, 1076 (1875).
[2]) Windisch, Arb. a. d. K. G.-A. **8**, 286 (1893).

durch und erhitzt 10 Stunden lang im Wasserbade auf 90°. Nach dieser Zeit bildet der Rohrinhalt eine trockene, zusammengebackene schwarze Masse, welche von der Wandung des Röhrchens abgekratzt und in einer Porzellanschale zerrieben wird. Das schwarze Pulver wird in einen 200 bis 300 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben gebracht, welcher bei 100 ccm eine Marke trägt; man füllt bis zur Marke mit absolutem Alkohol auf, kocht einmal stark auf und filtriert die Farbstofflösung durch ein Faltenfilter. Dieses Vorgehen ist deshalb notwendig, weil ein Erschöpfen des Farbstoffes mit Alkohol sehr schwer ausführbar ist. Von dieser Farbstofflösung mißt man 1 ccm in einen 500 ccm-Kolben und füllt letzteren bis zur Marke mit Wasser auf. Der Farbenton dieser verdünnten Lösung gibt sichere Auskunft über die Anwesenheit von Methylalkohol im Aethylalkohol. Bei Anwesenheit des ersteren ist die verdünnte Lösung deutlich violett und zwar um so mehr, je mehr Methylalkohol vorhanden ist. Die alkoholische Lösung des Oxydationsproduktes aus reinem Aethylalkohol ist sehr dunkel gefärbt, aber eine sehr verdünnte Lösung zeigt nur eine sehr schwache rötlichgelbe Färbung.

Wirthle[1]) verwendet zur Identifizierung des Methylalkohols ein Verfahren, welches ebenfalls über das Aethyl- bzw. Methyljodid führt, da die Siedepunkte und Verseifungszahlen dieser Jodide so weit auseinanderliegen, daß durch fraktionierte Destillation selbst kleinere Mengen Methyljodid vom Aethyljodid getrennt und durch die Verseifungszahl identifiziert werden können.

Der unkorrigierte Siedepunkt des Methyljodids liegt bei 40,8°, derjenige des Aethyljodids bei 70,8°, die Verseifungszahl des ersteren ist 394,3, diejenige des letzteren 358,9. Wird also ein Gemisch von organischen Jodiden destilliert, so muß bei Gegenwart von Methyljodid der Siedepunkt erniedrigt und die Verseifungszahl des Destillats dem Gehalt des Methyljodids entsprechend erhöht werden.

Zur Fraktionierung dient ein Apparat, wie er zur Untersuchung von Branntwein auf Denaturierungsmittel verwendet wird; derselbe besteht aus einem etwa 30 ccm-Kölbchen, einem Vigreuxschen Fraktionieraufsatz, Kühler und Vorlage. Das Kölbchen ist mit dem Fraktionieraufsatz und dieser mit dem Kühler durch gute Glasschliffe verbunden (siehe Fig. 2). Ein Gemisch von Aethyl- und Methyljodid läßt sich auf diese Weise nicht zu schwer voneinander trennen.

Nicht so glatt ist die Lösung der Frage über die Ausführung

[1]) Wirthle, Z. U. N. 1912, 2, 17.

der Verseifung. Die erste Schwierigkeit bietet schon das Abwägen des Methyljodids, das eine hohe Dampfspannung zeigt, wodurch trotz niedriger Temperatur sehr leicht Verluste entstehen. Man gibt daher am vorteilhaftesten in einen mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben (Fig. 3) zunächst 20 ccm 96volumprozentigen Aethylalkohol, wägt alsdann, läßt hierauf das Jodidgemisch und zwar zweckmäßig 0,5 ccm, welche etwa 1,1 g entsprechen, aus einer Pipette vorsichtig in den Alkohol einfließen, setzt rasch den Glasstopfen auf und stellt das Gewicht des Jodids fest. Das Methyljodid wird sehr

Fig. 2.

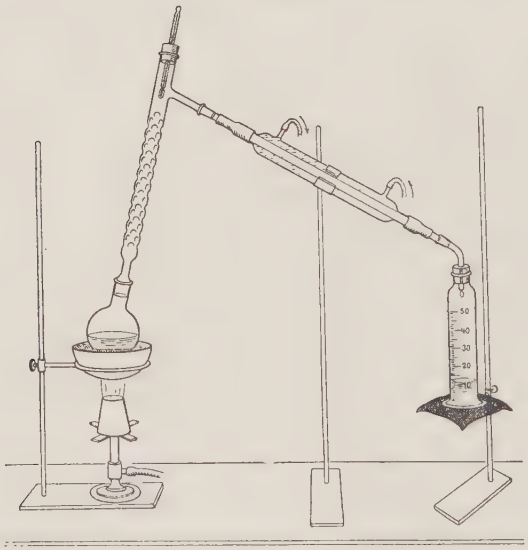


Fig. 3.

leicht verseift, man braucht dasselbe nur mit alkoholischer, annähernd ½ N-Kalilauge mittags anzustellen, den Kolbeninhalt einigemal vorsichtig umzuschwenken und über Nacht bei mittlerer Temperatur stehen zu lassen. Viel schwerer wird das Aethyljodid verseift, man muß dasselbe mit alkoholischer Lauge über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und hierauf noch 1 Stunde lang am Rückflußkühler unter gelindem Sieden erhitzen.

Wirthle arbeitet nach folgender Vorschrift: Enthält das Untersuchungsobjekt annähernd 40 Volumprozent Alkohol, so werden direkt von 100 ccm 60 ccm durch Erhitzen auf dem Drahtnetz abdestilliert und das Destillat fraktioniert. Ist der Alkoholgehalt höher, so verwendet man zur Destillation entsprechend weniger, so bei 50 Volum-

prozent Alkohol nur 80 ccm. Findet man weniger als 40 Volumprozent Alkohol, z. B. nur 30 Volumprozent, so werden von 130 ccm Branntwein zunächst 80 ccm und von diesen 60 ccm abdestilliert. Bei einem Alkoholgehalt von 20 Volumprozent wird man von 200 ccm zunächst 120 ccm abdestillieren und von diesem ersten Destillat wiederum 60 ccm, welche hierauf fraktioniert werden. Nach seinen Versuchen gibt bei der Prüfung von Spirituosen schon die Temperatur, welche das unter bestimmten Bedingungen erhaltene Destillat beim Fraktionieren zeigt, einen Anhaltspunkt darüber, wieviel Methylalkohol zugegen sein kann. Eine Mischung aus 20 ccm Methylalkohol und 21 ccm 96 volumprozentigem Aethylalkohol, mit Wasser auf 100 ccm gebracht, zeigt beim Fraktionieren des zunächst erhaltenen Destillats von 60 ccm die ersten paar Tropfen in der Vorlage bei einer Temperatur von 71,5°, nach 5 Minuten ist das Thermometer auf 75,5 und nach weiteren 5 Minuten auf 76,6° gestiegen. Eine Mischung von 30 ccm Methylalkohol und 10,5 ccm 96 volumprozentigem Aethylalkohol, mit Wasser auf 100 ccm gebracht, zeigt bei Beginn des Fraktionierens die Temperatur 68,5°, nach 5 Minuten 73,5° und nach weiteren 5 Minuten 76,5°. Eine Mischung von 10 ccm Methylalkohol und 31,5 ccm 96 volumprozentigem Aethylalkohol mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, zeigt bei Beginn des Fraktionierens die Temperatur 75,0°, nach 5 Minuten 76,8° und nach weiteren 5 Minuten 77,7°. Es gelingt jedoch nicht, den Methylalkohol durch einmaliges Fraktionieren überzutreiben, dagegen konnte bei dreimaligem Fraktionieren der Rückstand als praktisch frei von Methylalkohol befunden werden. Es empfiehlt sich daher, bei Flüssigkeiten mit hohem Prozentsatz an Methylalkohol, wie z. B. 30%, zunächst etwa 50 ccm zu fraktionieren, nach dem Abkühlen den Kolbeninhalt mit etwa 45 ccm 96 volumprozentigem Aethylalkohol zu versetzen und etwa 43 ccm überzutreiben und ein drittes Mal nach einem Zusatz von 35 ccm Aethylalkohol zu fraktionieren, so daß im ganzen etwa 125 ccm Destillat erhalten werden. Enthält die Flüssigkeit nur 10% Methylalkohol, so setzt man nach der ersten Fraktion von etwa 40 ccm zunächst 35 ccm und schließlich 20 ccm Aethylalkohol dem Rückstande im Kolben hinzu, wobei bei der zweiten Fraktion etwa 30 ccm und bei der dritten etwa 15 ccm aufgefangen werden.

In den drei Fraktionen wird nach dem Mischen das spezifische Gewicht bestimmt und aus diesem der Alkoholgehalt in Volumprozenten als Aethylalkohol berechnet. Die alkoholische Flüssigkeit dient zu der Seite 318 beschriebenen Darstellung der Jodide.

G. Erkennen des Methylalkohols an seiner Verunreinigung durch Aceton.

Eine besondere Art des Nachweises von Methylalkohol beruht darauf, daß derselbe in den meisten Fällen noch mit Aceton verunreinigt ist. Das letztere ist nun durch einige besonders charakteristische Reaktionen ausgezeichnet, welche es ermöglichen, seine Anwesenheit auch neben anderen Alkoholen, vor allem neben Aethylalkohol eindeutig zu erkennen. Es darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß derartige analytische Nachweise immer Ungenauigkeiten enthalten, so daß es höchstens als erlaubt gelten kann, dieselben zur Bestätigung sonstiger Reaktionen heranzuziehen.

Außerdem ist dann noch eine Beobachtung von Juckenack[1]) von großer Wichtigkeit, welche derselbe anläßlich der im Jahre 1911 in Berlin vorgekommenen Massenvergiftungen mit Methylalkohol gemacht hat, nämlich die, daß der bei diesem Anlaß zur Bereitung von Trinkbranntwein verwendete Methylalkohol fast chemisch rein war und daß in ihm nach dem üblichen Verfahren Aceton nicht nachweisbar war. Nach Angabe der Fabrik, welche nach einem besonderen Verfahren einen solch reinen Methylalkohol herstellt, ist der Acetongehalt so gering, daß er in 2 Liter Alkohol etwa 2 Tropfen entspricht. Wenn es nun möglich ist, einen Methylalkohol herzustellen, welcher solch minimale Spuren von Aceton enthält, dann ist es selbstverständlich, daß Methoden, welche sich auf die Anwesenheit dieser Verunreinigung stützen, nicht nur nicht wertlos, sondern direkt schädlich sind. Man kann daher vor ihrer Anwendung nicht genug warnen; angeführt sind sie hier nur der Vollständigkeit wegen.

E. J. Reynolds[2]) schlägt vor, dem zu prüfenden Branntwein einige Tropfen einer sehr verdünnten Quecksilberchloridlösung und Kalilauge im Ueberschuß zuzusetzen und dann gelinde zu erwärmen. Der zuerst entstandene Niederschlag löst sich bei Gegenwart von rohem Methylalkohol wieder auf.

In ähnlicher Weise verhält es sich mit dem Vorschlag von J. Tuck[3]), welcher die Probe in analoger Weise ausführte, nur daß er anstatt der Quecksilberchloridlösung eine solche von Quecksilberjodid in Jodkalium verwendete.

---

[1]) Juckenack, Z. U. N. 1912, 2, 9.

[2]) Reynolds, Pharm. Journ. and Transact. [2], **5**, 272 (1864); **6**, 292 u. 389 (1865).

[3]) Tuck, ebenda **6**, 215, 218 u. 334 (1865).

Ebenfalls auf der Verunreinigung des Methylalkohols durch Aceton beruht auch die von Guyard [1]) vorgeschlagene Methode mit Hilfe von Jodjodkalium. Methylalkohol liefert nach der bekannten Methode von Lieben mit Jod in alkalischer Lösung kein Jodoform, dasselbe entsteht aber aus Aceton und aus Aethylalkohol. Guyard schlägt nun vor, den zu untersuchenden Branntwein schwach alkalisch zu machen und dann eine Jodjodkaliumlösung zuzusetzen, welche auf 3 Teile Jod 4 Teile Jodkalium enthält. Das in dem unreinen Methylalkohol enthaltene Aceton veranlaßt eine sofortige Abscheidung von Jodoform, Aethylalkohol erst nach einiger Zeit bzw. beim Erwärmen.

Auch Peters [2]) benutzt die Verunreinigung des Methylalkohols durch Aceton zum Nachweis von Denaturierungsholzgeist in Essenzen, Branntweinen, Tinkturen und Fluidextrakten. Nach seinen Ausführungen soll der rohe Holzgeist, wie er zur Denaturierung von Branntwein verwendet wird, mindestens 25 % Aceton enthalten. Peters verfährt in der Weise, daß 10 ccm des alkoholhaltigen Fabrikats mit Wasser verdünnt werden; dann destilliert man 20 ccm davon bei kleiner Flamme ab und versetzt 10 ccm des gut durchgeschüttelten Destillats mit 1 ccm einer frisch bereiteten, vor Licht geschützten 1%igen Nitroprussidnatriumlösung und mit 2 ccm einer 4%igen Natronlauge. Farblose Erzeugnisse, wie Kampfergeist, Ameisenspiritus usw., können direkt geprüft werden. Bei Gegenwart von Aceton tritt eine mehr oder minder starke, nach einiger Zeit in Gelbbraun übergehende Rotfärbung auf, bei Abwesenheit von Aceton dagegen nur eine Gelbfärbung. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Acetaldehyd versetzt man 10 ccm des Destillats mit 20 ccm 25%iger Natronlauge und etwas Wasser, erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbade, gießt durch Watte und destilliert das Filtrat. Bei Gegenwart von Fuselöl erwärmt man das Destillat mit gekörntem Zink, 1 Tropfen Platinchloridlösung und verdünnter Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade. Hierbei wird der Aldehyd bzw. das Fuselöl zerstört, während die Hauptmenge des Acetons unangegriffen bleibt. Nach den Mitteilungen von Peters ist die Legalsche Probe bei 36 Präparaten zur Anwendung gekommen und hat sich als zuverlässig erwiesen.

Auf der gleichen Grundlage steht auch die von Bamberger [3]) vorgeschlagene Methode zum Nachweis von Methylalkohol in pharma-

---

[1]) Guyard, Bull. soc. chim. [2], **31**, 297 (1879).

[2]) Peters, Pharm. Zentralhalle **46**, 521; Chem. Zentralbl. 1905, II, 359.

[3]) Bamberger, Apoth.-Ztg. **20**, 810; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1462.

zeutischen Präparaten. Der als Denaturierungsmittel verwendete acetonhaltige Holzgeist färbt sich in Berührung mit Kalihydrat, Natronhydrat oder Natronkalk gelb, wobei sich zumeist um das Natronhydrat eine gelbe Zone bildet. Dasselbe ist auch der Fall, wenn 5 % dieses Denaturierungsmittels reinem Aethylalkohol zugegeben sind, nur langsamer. Auf diese Weise läßt sich nach Bamberger die Verwendung von denaturiertem Spiritus bei Spiritus sinapis, formic., lavendul., cochlear. und camphor. nachweisen, nur Spiritus angelic. cps. färbt sich auch nach einiger Zeit gelb, selbst wenn er mit reinem Alkohol hergestellt worden ist. Reiner Aethylalkohol und reiner Methylalkohol färben sich selbst nach tagelangem Stehen mit Kalihydrat nicht, reines Aceton wird durch festes Kalihydrat schon nach 24 Stunden braunrot.

H. W. Langbeck[1]) schlägt eine Methode vor, nach welcher bei einem mit Methylalkohol verunreinigten Branntwein bei Zusatz von $^1/_{10}$ Volumen Silbernitratlösung nach 24 Stunden eine Abscheidung von Silberoxyd eintreten soll. Auch diese Reaktion ist auf einen Acetongehalt des Methylalkohols zurückzuführen.

Auch von Carette[2]) wurde die Anwesenheit von Aceton im Methylalkohol benutzt, um den Zusatz des letzteren zu medizinischen Tinkturen ermitteln zu können. Wenn man z. B. Jodtinktur, welche aus reinem Aethylalkohol bereitet ist, mit wäßriger Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Jodstickstoff ab, und die überstehende Flüssigkeit ist schmutziggrün gefärbt; ist jedoch die Jodtinktur aus Methylalkohol hergestellt, so entsteht infolge der Anwesenheit des Acetons ein gelber Niederschlag von Jodoform und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Diese Reaktion wird unsicher, wenn denaturierter Alkohol oder ein Gemenge von Aethylalkohol und Methylalkohol verwendet worden ist. Carette gibt dann eine genaue Vorschrift, nach welcher man in diesem Falle zu arbeiten hat. Es darf aber hier nicht übersehen werden, daß nach den oben angeführten neueren Untersuchungen selbst bei negativem Ausfall der Probe nach Carette doch Methylalkohol zugegen sein kann[3]).

---

[1]) Langbeck, Chem. Ztg. **2**, 396 (1878).

[2]) Carette, Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**, 481; Chem. Zentralbl. 1909, II, 386.

[3]) Juckenack, Z. U. N. 1912.

II. Quantitative Bestimmung des Methylalkohols neben Aethylalkohol.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols neben Aethylalkohol wird bei einigen Methoden die Tatsache herangezogen, daß Aethylalkohol durch eine Mischung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure zu Essigsäure oxydiert wird, während Methylalkohol unter den gleichen Bedingungen als Endprodukt Wasser und Kohlensäure liefert.

Dupré[1]) oxydierte den zu prüfenden Branntwein mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in geschlossenen Gefäßen zu Essigsäure, destillierte die letztere ab und bestimmte ihre Menge durch Titration. Es ist aber notwendig, den Alkoholgehalt des betreffenden Branntweins durch das spezifische Gewicht zu ermitteln und aus diesem zu berechnen, wieviel Essigsäure sich bilden muß, wenn der Branntwein nur Aethylalkohol enthält. Der Unterschied, welcher sich hierbei ergibt, wird als Methylalkohol in Rechnung gezogen. Diese Methode wird aber dadurch ungenau, daß der Aethylalkohol nicht glatt zu Essigsäure oxydiert wird, sondern daß daneben auch mehr oder weniger große Mengen von Aldehyd auftreten. Außerdem kommt noch dazu, daß auch andere Stoffe in dem betreffenden Branntwein enthalten sein können, welche alle ziemlich gleichmäßig auf das spezifische Gewicht einwirken, bei der Oxydation ebenfalls Säuren geben, aber ganz andere Mengen als ein gleiches Gewicht Aethylalkohol, und dadurch das Resultat mehr oder weniger stark beeinflussen.

Dieses Verfahren von Dupré wurde von Hehner[2]) abgeändert, indem der letztere den stark verdünnten Branntwein mit einer titrierten Lösung von Chromsäure in einem geschlossenen Gefäße oxydierte und dadurch die Menge Sauerstoff bestimmen konnte, welche zur Oxydation nötig ist. Die Chromsäure muß natürlich im Ueberschusse vorhanden sein; sie wird mit einer titrierten Lösung von Eisen-Ammonsulfat reduziert und der Ueberschuß der letzteren dann mit $^1/_{10}$ Normal-Chromsäure zurücktitriert.

Für die Berechnung ist von Wichtigkeit, daß die Oxydation des Methyl- und des Aethylalkohols nach den beiden Gleichungen verläuft:

$$CH_4O + 3O = CO_2 + 2H_2O$$
$$C_2H_6O + 2O = C_2H_4O_2 + H_2O.$$

[1]) Dupré, Analyst 1876, I, 1.
[2]) Hehner, Analyst **12**, 25 (1887).

Demnach braucht der erstere zur Oxydation 3 Atome Sauerstoff, der Aethylalkohol aber nur 2 Atome. Und so kann ein Gehalt von Methylalkohol aus der verbrauchten Menge Chromsäure ermittelt werden. Doch ist auch hier in Betracht zu ziehen, daß Ungenauigkeiten entstehen, sobald der Aethylalkohol nicht vollständig zu Essigsäure, sondern nur bis zum Acetaldehyd oxydiert wird. Diese Reaktion verläuft dann nach der Gleichung

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O,$$

und aus derselben ist ersichtlich, daß in diesem Falle ein Teil des Aethylalkohols nur 1 Atom Sauerstoff zur Oxydation beansprucht hat. Ebenfalls störend wirken auch die anderen oxydierbaren Substanzen, welche in den verschiedenen Branntweinen enthalten sein können. Ein befriedigendes Resultat geben diese beiden Methoden wohl nur dann, wenn es sich um größere Mengen Methylalkohol handelt.

Thorpe und Holmes[1]) änderten diese Methode in der Weise, daß sie die bei der Oxydation des Methylalkohols entwickelte Kohlensäure mit Hilfe von Natronkalk zur Absorption brachten und die Menge derselben durch Wägung bestimmten.

Die Flüssigkeit, welche Aethyl- und Methylalkohol enthält, wird derart mit Wasser gemischt, daß 50 ccm der Lösung nicht mehr als 1 g Methylalkohol und nicht mehr als 4 g des Alkoholgemisches enthalten. Man bringt dann 50 ccm der Lösung in einen mit Stopfen und Ansatzrohr versehenen Kolben von 300 ccm, fügt 20 g Kaliumdichromat und 80 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und läßt 18 Stunden stehen, alsdann setzt man nochmals 10 g Kaliumdichromat, 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser zu, erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden, verdrängt die im Apparat enthaltene Kohlensäure durch Einleiten von Luft und sammelt sie in gewogenen Natronkalkröhren. Da 1 g Aethylalkohol bei der in der angegebenen Weise ausgeführten Oxydation 0,01 g Kohlensäure liefert, so bedürfen die Resultate einer entsprechenden Korrektur.

Will man den Gehalt von denaturiertem Spiritus an Methylalkohol bestimmen, so kann man nach Thorpe und Holmes in gleicher Weise verfahren und das Resultat einer empirischen, vom Denaturierungsmittel abhängigen Korrektion unterwerfen; wird größere Genauigkeit verlangt, so extrahiert man den denaturierten Spiritus zunächst, indem man 25 ccm der Probe mit Wasser in einem Scheidetrichter auf 100 bis 150 ccm verdünnt, mischt und Kochsalz bis zur

[1]) Thorpe und Holmes, Chem. Zentralbl. 1904, I, 756.

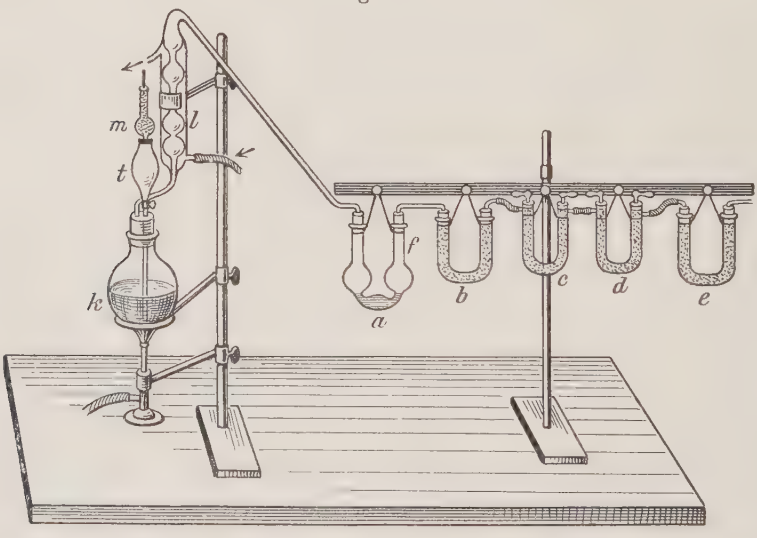
Sättigung zufügt. Die Mischung wird 5 Minuten lang mit 50 bis 80 ccm Ligroin geschüttelt, bleibt dann ½ Stunde lang stehen, worauf die untere Schicht abgehoben wird. Man wäscht die Ligroinlösung nochmals mit 25 ccm der Salzlösung, vereinigt die letztere mit der ersterhaltenen, wenn nötig neutralisierten Flüssigkeit und destilliert. Das Destillat wird in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt. Will man Tinkturen oder medizinische Präparate auf einen Gehalt an denaturiertem Spiritus untersuchen, so verwendet man 25 ccm bzw. 50 ccm, wenn der Alkoholgehalt weniger als 50 % beträgt, und extrahiert in der beschriebenen Weise mit Petroläther, destilliert und verdünnt das Destillat mit Wasser auf 250 ccm. 50 ccm dieser Lösung werden mit 20 g Kaliumdichromat und 80 ccm Schwefelsäure (1 : 4) oxydiert und in bekannter Weise weiter behandelt. Ist das Gewicht der resultierenden Kohlensäure nicht höher als 0,01 für je 1 g Alkohol, so kann man annehmen, daß die Probe nur Aethylalkohol enthält. Andernfalls berechnet man aus der gefundenen Menge Kohlensäure den Betrag des anwesenden Methylalkohols.

W. König[1]) hat das Dichromatverfahren wie folgt modifiziert: Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man zweckmäßig den von J. König zur Bestimmung der Kohlensäure bzw. des organischen Kohlenstoffs angegebenen, nachstehend abgebildeten Apparat. Durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen des 1 Liter fassenden, auf einem Drahtnetz stehenden Kolbens K, der einige mit Kaliumpermanganat, Schwefelsäure und Wasser ausgekochte Bimssteinstückchen enthält, führt fast bis zum Boden des Kolbens das Abflußrohr des Tropftrichters t und das bis eben unter den Stopfen reichende Rohr des Rückflußkühlers l. Der Tropftrichter t ist an seiner oberen Oeffnung durch das Natronkalkrohr m verschließbar. Das obere Ende des Rückflußkühlers l steht mittels Glasrohr und dichter Gummiverbindungen mit den Absorptionsapparaten a bis e in Verbindung. Die Péligot-Röhre a ist bis zum unteren Ende der großen Kugeln mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, bei f enthält sie etwas Glaswolle, um ein Hochspritzen von Schwefelsäure an den Gummistopfen zu verhindern. Die Röhre b enthält gekörntes Chlorcalcium in hirsekorngroßen Stückchen, das vor dem Gebrauche, da es häufig alkalisch ist, nach Dennstedt mit Kohlensäure behandelt werden muß. Man leitet zu diesem Zwecke durch das Rohr b nach dem Füllen mit Chlorcalcium und vor dem Zusammenstellen des Apparates etwa 1 Stunde

[1]) W. König, Chem. Ztg. 1912, 1025.

Kohlensäure, läßt diese nach Verschließen des Rohres über Nacht einwirken und verdrängt dann den Ueberschuß der Kohlensäure durch Luft. Die eigentlichen Absorptionsgefäße c und d sind mit Glashahn versehen, die U-Röhren von etwa 13 cm Schenkellänge; das Rohr c enthält zum größten Teil gekörnten Natronkalk von Hirsekorngröße, über diesem in dem dem Rohr d zugewandten Schenkel eine 2 ccm hohe Schicht Chlorcalcium, um eine Kondensation des bei der Absorption der Kohlensäure frei werdenden Wassers in den Seitenröhrchen und Gummiverbindungen zu verhindern. Das Rohr d enthält in dem c zugewandten Schenkel Natronkalk, in dem e zugewandten Schenkel Chlor-

Fig. 4.



calcium. Die Röhre e schließlich enthält in einem Schenkel Natronkalk, im anderen Chlorcalcium, um einen Zutritt von Wasser und Kohlensäure aus der Luft zu den Absorptionsröhren c und d auszuschließen.

Nachdem der Kolben K, der Kühler l, die Gefäße a und b mittels Durchsaugens von kohlensäurefreier Luft von Kohlensäure befreit sind, werden die gewogenen Röhrchen c und d in den Apparat eingefügt. Dann bringt man in den Kolben K durch den Tropftrichter t das Gemisch aus Methyl- und Aethylalkohol und erforderlichenfalls Wasser und spült den Trichter t mit Wasser nach. Nun gibt man gleichfalls durch den Trichter t eine auf etwa 5 ° abgekühlte Lösung von 30 g Kaliumdichromat in 500 ccm Wasser und 50 ccm

konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 hinzu. Diese Lösung wird vor dem Abkühlen 15 Minuten lang ausgekocht. Man verwende dazu nur die reinsten Chemikalien; jedenfalls darf die Lösung bei einem blinden Versuch möglichst keine Gewichtszunahme in den Röhrchen c und d hervorrufen, sonst ist bei den späteren Bestimmungen ein entsprechender Abzug für den blinden Versuch zu machen. Das Abkühlen der Lösung hält W. König für zweckmäßig, da es verhindert, daß der aus dem Aethylalkohol primär entstehende Acetaldehyd in die Apparatur übergeht. Nachdem man nun den Hahn des Trichters t geschlossen hat, mischt man den Inhalt des Kolbens K durch Umschwenken gut und überläßt den Apparat wenigstens 4 Stunden sich selbst. Alsdann erhitzt man mittels Pilzbrenners den Inhalt des Kolbens K langsam und vorsichtig zum Sieden und kocht 1 Stunde. Das Erhitzen ist so zu leiten, daß, wie bei der Elementaranalyse, nur langsam und gleichmäßig Gasblasen durch die konzentrierte Schwefelsäure der Péligot-Röhre a treten. War die Einwirkung des Oxydationsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur eine genügend lange, so darf sich die Schwefelsäure nicht färben. Nach einstündigem Kochen löscht man den Brenner, verbindet das Seitenröhrchen des Röhrchens e mit einem Aspirator oder einer Saugpumpe und saugt, nach Aufbringen des Natronkalkrohres m auf den Trichter t, etwa $^3/_4$ Stunden, erst langsam, dann etwas lebhafter, Luft durch den Apparat, um alles in ihm vorhandene Kohlendioxyd den Absorptionsröhrchen c und d zuzuführen. Die Absorption ist so zu regulieren, daß Reaktionswärme nur in der ersten Hälfte des Röhrchens c wahrnehmbar ist und Röhrchen d nur wenige Milligramm Kohlendioxyd aufnimmt. Röhrchen c ist, wenn größere Mengen von Methylalkohol zur Oxydation gelangten, vor weiteren Bestimmungen frisch zu füllen. Während des Erhitzens und Durchleitens von Luft muß man durch den Kühler reichlich kaltes Wasser fließen lassen. Aus der Gewichtszunahme der Röhrchen c und d berechnet man den vorhanden gewesenen Methylalkohol. Gefundene Kohlensäure (CO_2) $\times$ 0,728 = Methylalkohol. Die Menge der zur Oxydation zu bringenden Flüssigkeit ist zweckmäßig so zu bemessen, daß sie nicht mehr als etwa 3 g Gesamtalkohol und nicht mehr als etwa 1 g Methylalkohol enthält.

W. König glaubt, daß das Dichromatverfahren in der eben angegebenen Ausführungsweise zur Bestimmung des Methylalkohols in Gemischen von diesem mit Aethylalkohol, insbesondere in Trinkbranntweinen, in hohem Maße geeignet ist. Auch zur Bestimmung des Methylalkoholgehaltes in den Destillaten pharmazeutischer Tinkturen

dürfte das Verfahren ohne weiteres brauchbar sein. Bei den Bestimmungen des Methylalkoholgehaltes in Essenzen, Fruchtsäften, Parfümerien, Kopf-, Zahn- und Mundwässern usw. wird man voraussichtlich störende Stoffe nach der Anlage 2 zur Alkoholermittlungsordnung bzw. der Anlage 21 zur Branntweinsteuer-Befreiungsordnung entfernen können.

Auch Schlicht[1]) ist der Ansicht, daß man auf dem Unterschiede des Verhaltens der Ameisensäure und Essigsäure gegen Oxydationsmittel eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Methylalkohol in alkoholischen Getränken aufbauen kann.

F. Wirthle[2]) weist darauf hin, daß schon Krämer und Grodzki[3]) vorgeschlagen haben, den Methylalkoholgehalt des Holzgeistes als Jodid zu bestimmen; sie lassen zu Phosphordijodid 5 ccm Methylalkohol und eine Lösung von Jod in Jodwasserstoff hinzufließen, destillieren das gebildete Methyljodid in einen Meßzylinder, welcher Wasser enthält, und ermitteln seine Menge durch Messen. Da nun gleiche Volumina Methyl- und Aethylalkohol verschiedene Mengen an Jodiden liefern müssen, so schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, die in einer alkoholischen Flüssigkeit enthaltene Menge Methylalkohol auf diesem Wege in befriedigender Weise schätzen zu können. Wirthle arbeitet nach folgender Vorschrift: Zu 2,6 g amorphem Phosphor, ca. 10 ccm der alkoholischen Flüssigkeit, welche sich in einem Kolben befinden, gibt man unter Verwendung eines weithalsigen Trichters kristallisiertes Jod in kleinen Portionen, d. h. etwa 3 g auf einmal, verbindet den Kolben sofort mit dem Kühler, welcher jetzt noch offen ist, und stellt ihn in eine Schale mit kaltem Wasser. Nach erfolgter Abkühlung wird mit dem Eintragen von Jod fortgefahren; 31,7 g Jod sind in 15 bis 20 Minuten einzutragen. Das Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch setzt man hierauf auf ein nicht angeheiztes Wasserbad, verbindet mit dem Kühler, bringt am oberen Ende des letzteren das in Kalilauge eintauchende Kugelrohr an und erwärmt vorsichtig. Schon nach kurzer Zeit (gewöhnlich nach 5 bis 10 Minuten) tritt eine heftige Reaktion ein, wobei Jodwasserstoff entweicht und von der Kalilauge absorbiert wird. Die Wärmezufuhr ist so zu regulieren, daß der Kolbeninhalt mäßig siedet. Nach ½stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wird das Kugelrohr abgenommen,

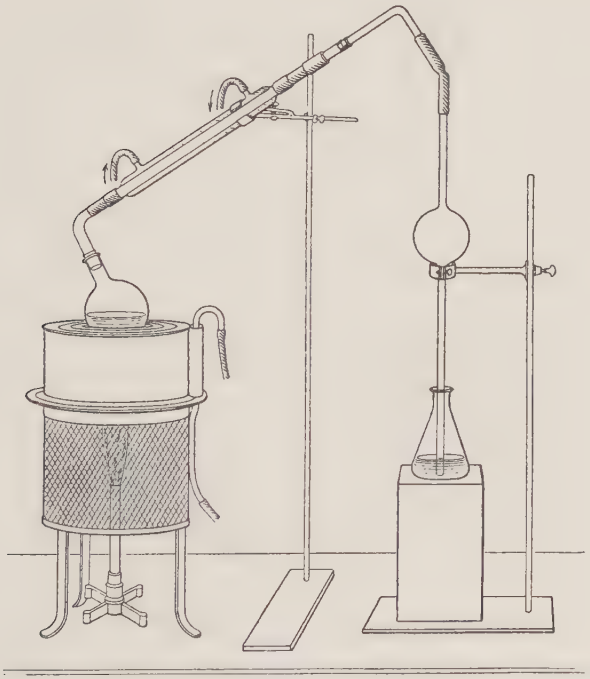
[1]) Schlicht, Zeitschr. f. öff. Chem. **18**, 337; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1492.

[2]) F. Wirthle, Z. U. N. 1912, 2, 23.

[3]) Krämer und Grodzki, E. Schmidts Lehrb. der pharmaz. Chemie. 1901, 2, 191.

der Kühler mit einem Vorstoß verbunden und in eine abwärts gerichtete Stellung gebracht. Den Vorstoß läßt man sofort in einen 50 ccm fassenden Meßzylinder, welcher etwa 10 ccm Wasser enthält, einmünden und destilliert das gebildete Methyljodid unter allmählicher Steigerung der Temperatur und unter guter Kühlung tropfenweise ab. Die Destillation ist 1 Stunde lang fortzusetzen, wobei das Kölbchen samt Destillierrohr bis zum Kühler wenigstens in der zweiten Hälfte der Operation mit einem Tuche umwickelt und in der letzten ½ Stunde

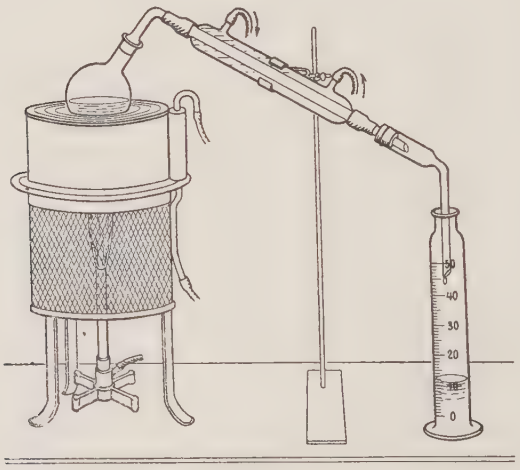
Fig. 5.



der Wasserzufluß zum Wasserbade abgestellt wird. Nach beendeter Destillation erfolgt Nachspülung des Kühlers und Vorstoßes mit Wasser. Das erhaltene Methyljodid wird, um es zu entfärben, in dem bei der Destillation benutzten Meßzylinder etwa 50mal mit Kalilauge umgeschwenkt (14 bis 16 ccm einer 10%igen Kalilauge). Nach etwa ¼ Stunde entfernt man die über den Jodiden stehende Flüssigkeit durch Absaugen mit einer Pipette, was bis auf 5 ccm leicht gelingt. Jetzt werden die Jodide mit Wasser und zwar mit etwa 35 bis 40 ccm durch 50- bis 60maliges Umschwenken gewaschen; die überstehende Flüssigkeit wird wieder abgehebert und das Waschen ein zweites Mal wiederholt, wo-

bei sich die Jodide als klare, farblose Flüssigkeit absetzen. Nach Stehenlassen über Nacht bringt man nach Entfernung der oberen Flüssigkeitsschicht bis auf etwa 5 ccm die Jodide samt dem Reste der Waschflüssigkeit in eine trockene Bürette mit ziemlich feinem Ausflußrohre, stülpt ein weites Reagenzglas über die Bürette und läßt die sich rasch klar abscheidenden Jodide vorsichtig in ein gewogenes, mit gut schließendem Stopfen versehenes Erlenmeyer-Kölbchen fließen, das geschlossen und gewogen wird. Statt des Erlenmeyer-Kölbchens wird jetzt sofort ein unten verengtes, bis auf 0,2 ccm in $^1/_{100}$ ccm graduiertes Meßröhrchen von etwa 4 ccm Gesamtinhalt unter das Abflußrohr der Bürette gehalten und der Rest Jodid, welcher sich in der

Fig. 6.



Bohrung des Hahnens und darüber befindet (gewöhnlich 0,1 bis 0,2 ccm) aufgefangen. Aus dem spezifischen Gewicht der Jodide läßt sich leicht berechnen, wie viel der gewogenen Menge Jodid hinzugezählt werden muß.

Wirthle hat nun bestimmt, wie viel Methyljodid 10 ccm Methylalkohol bzw. wie viel Aethyljodid 10 ccm Aethylalkohol liefern und dafür als Mittelwerte für je 10 ccm Alkohol bei

Methylalkohol	31,35 g Methyljodid
Aethylalkohol	23,99 g Aethyljodid

gefunden.

Die Differenz der aus demselben Volumen (also 10 ccm) Methyl- und Aethylalkohol erhaltenen Jodide beträgt demnach 31,35 — 23,99

= 7,36 g. Je 0,736 g Jodid, welche man aus 10 ccm einer Mischung von Methyl- und Aethylalkohol mehr als 23,99 oder rund 24 g erhält, entsprechen somit 1 ccm Methylalkohol.

Um bei Gemischen mit unbekanntem Gehalt an Methylalkohol die zur Veresterung erforderlichen Mengen Jod und Phosphor zu berechnen, werden die beim Fraktionieren unter bestimmten Bedingungen beobachteten Temperaturen herangezogen, und aus den ermittelten Daten wird abgeleitet, ob der Gehalt an Methylalkohol näher an 10, 20 oder 30 Volumprozent liegt, d. h. ob die zu verwendenden 10 ccm Alkoholmischung 1, 2 oder 3 ccm Methylalkohol enthalten. Da für 10 ccm Methylalkohol 31,75 g Jod, für 10 ccm Aethylalkohol aber nur 22 g Jod erforderlich sind, die Differenz also rund 10 g beträgt, so wird für jeden Kubikzentimeter Methylalkohol 1 g Jod mehr als 22 g angewendet; übrigens übt ein Jodüberschuß von 0,5 bis 1 g keinen Einfluß auf das Resultat aus. In ähnlicher Weise erfolgt die Berechnung des Phosphors. Besonders empfehlenswert ist es, Bestimmungen des in Spirituosen etwa vorhandenen Methylalkohols in der Weise vorzunehmen, daß die zu untersuchende Flüssigkeit unter Berücksichtigung der beim Fraktionieren beobachteten Temperatur mit Aethylalkohol so verdünnt wird, daß der Gehalt an Methylalkohol annähernd 10 Volumprozent beträgt. Gleichzeitig wird zur Kontrolle ein blinder Versuch mit einer 10 Volumprozent Methylalkohol enthaltenden Lösung unter den gleichen Bedingungen ausgeführt. Es ist nämlich auffallend, daß Versuche, welche mit einem neuen Kolben ausgeführt werden, zu hohe Resultate liefern.

Juckenack[1]) hat für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols zwei Reaktionen in Betracht gezogen:

1. die Eigentümlichkeit des Aethylalkohols, mit Jod bei Gegenwart von Alkali Jodoform zu bilden, und

2. die erhebliche Differenz im Kohlenstoffgehalt beider Alkohole (Methylalkohol = 37,5 %, Aethylalkohol = 52,18 % Kohlenstoff), die eine quantitative Bestimmung mit Hilfe der Elementaranalyse möglich erscheinen ließ.

In beiden Fällen muß natürlich eine Bestimmung der Gesamtalkoholmenge stattfinden. Dieser läßt sich ohne allzu große Fehler aus dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeiten ermitteln, und so könnte die Bestimmung des Aethylalkohols als Jodoform am raschesten zum Ziele führen, weil die Differenz zwischen Gesamtalkoholgehalt

[1]) Juckenack, Z. U. N. 1912, 2, 7.

und Aethylalkoholgehalt ohne weiteres den Gehalt an Methylalkohol hätte ergeben müssen. Es kommt natürlich noch der eine Umstand in Betracht, daß der zum Vermischen verwendete Methylalkohol völlig frei von Aceton ist, da dieses letztere mit Jod und Alkali ebenfalls Jodoform liefert. Juckenack hat aber gefunden, daß der in neuerer Zeit zu Trinkbranntwein verarbeitete Methylalkohol acetonfrei ist. Trotzdem lieferten die in dieser Richtung angestellten Versuche keine befriedigenden Ergebnisse, so daß dieser Weg zur Methylalkoholbestimmung von Juckenack wieder verlassen wurde und er auf die zweite in Betracht gezogene Reaktion, die Elementaranalyse, zurückgriff.

Hierbei dient zuerst für die Ermittlung des Gesamtalkoholgehaltes das spezifische Gewicht der Destillate der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Vergleicht man nämlich die bekannte Alkoholtabelle von K. Windisch mit der auf 15,56° bezogenen Methylalkoholtabelle von W. Dittmar und C. A. Fawsitt, so sieht man, daß bei höherer Konzentration (etwa bei 90%) bei gleichem spezifischem Gewicht ein erheblicher Unterschied im Alkoholgehalt der Flüssigkeiten nicht besteht. So entspricht einem spezifischen Gewicht von 0,8212 bei 15° ein Aethylalkoholgehalt von 90,09 Gewichtsprozenten. Demselben spezifischen Gewicht entspricht bei 15,56° ein Methylalkoholgehalt von 91 Gewichtsprozenten. Unter Berücksichtigung der etwas verschiedenen Temperaturen, die diesen Tabellen zugrunde liegen, ergibt sich eine Differenz von rund 0,5%, immer eine Alkoholkonzentration von 90% vorausgesetzt. Bei der Berechnung des Gesamtalkoholgehaltes aus dem spezifischen Gewicht, die aus praktischen Gründen stets nach der Tabelle von Windisch erfolgt, würde also im ungünstigsten Falle, nämlich wenn aller vorhandene Alkohol aus Methylalkohol bestehen sollte, ein um 0,5% zu niedriger Wert gefunden werden. Da aber diese Verhältnisse nur auf Alkohole höherer Konzentrationen zutreffen, so müssen sämtliche Proben mit niedrigem Alkoholgehalt durch Entwässern für die Elementaranalyse vorbereitet werden. Trinkbranntweine werden zu diesem Zwecke zunächst mehrmals destilliert, bis reine Wasserdämpfe übergehen (Kontrolle durch das Thermometer). Zur Sicherheit wird außerdem der Rückstand noch mit Hilfe der Liebenschen Jodoformreaktion auf den schwer flüchtigen Aethylalkohol geprüft. Die weitere Entwässerung erfolgt mit Hilfe von wasserfreiem Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgender Destillation. Von den so erhaltenen Flüssigkeiten wird mit Hilfe eines Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt und

alsdann die Elementaranalyse ausgeführt, wobei jedoch lediglich der Kohlenstoffgehalt Beachtung findet.

Für die Berechnung des Alkoholverhältnisses aus dem spezifischen Gewicht und dem Kohlenstoffgehalt ist folgende Ueberlegung maßgebend:

Kohlenstoffgehalt des Aethylalkohols = 52,18 %
„ „ Methylalkohols = 37,50 %
Differenz = 14,68 %.

Ein Alkohol, welcher zu 100 % aus Aethylalkohol besteht, ergibt also im Kohlenstoffgehalt eine Differenz von + 14,68 % gegenüber einem Alkohol, welcher zu 100 % aus Methylalkohol besteht. Mithin entspricht jedem Prozent Aethylalkohol eine Plusdifferenz von 0,1468 % gegenüber dem Kohlenstoffgehalt des Methylalkohols. Daher ergibt sich folgende Gleichung:

$$x = \frac{\frac{g \cdot 100}{P} - 37{,}5}{0{,}1468},$$

in der x den gesuchten Prozentgehalt des in der Flüssigkeit enthaltenen Gesamtalkohols an Aethylalkohol, g den gefundenen Kohlenstoffgehalt der analysierten Flüssigkeit und P den aus dem spezifischen Gewicht der analysierten Flüssigkeit berechneten Gesamtalkoholgehalt in Gewichtsprozenten bedeutet. Von Juckenack wird folgendes Beispiel angegeben:

Gefundener Kohlenstoffgehalt = 37,95 %.
Spezifisches Gewicht der entwässerten Flüssigkeit bei 15 ° = 0,8224.
Mithin Alkoholgehalt nach Windisch = 90,24 Gewichtsprozent.
Folglich

$$x = \frac{\frac{37{,}95 \cdot 100}{90{,}24} - 37{,}5}{0{,}1468} = 31{,}06 \text{ Gewichtsprozent Aethylalkohol.}$$

Mithin wurde gefunden, daß der Gesamtalkohol zu 31,06 % aus Aethylalkohol und zu 68,94 % aus Methylalkohol bestand. Tatsächlich lag in diesem Falle ein aus 10 % Aethylalkohol, 20 % Methylalkohol und 70 % Wasser hergestelltes Gemisch vor, in dem also der vorhandene Alkohol zu 33⅓ % aus Aethylalkohol und zu 66⅔ % aus Methylalkohol bestand.

Es darf aber bei der Beurteilung dieser Methode nicht übersehen werden, daß ein verhältnismäßig geringer Fehler im gefundenen Kohlen-

stoffgehalt schon eine nicht unbeträchtliche Aenderung im Aethylalkoholgehalt hervorruft. Jedenfalls dürfte es sich empfehlen, den Kohlenstoffgehalt nur als Mittel mehrerer Verbrennungen zu entnehmen.

Von Hetper[1]) wird die Methode von Wirthle als zu umständlich bezeichnet, und zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols neben Aethylalkohol eine Methode vorgeschlagen, welche auf der genauen Bestimmung des Gesamtalkoholgehaltes der fraglichen Lösung und auf der Oxydation mittels phosphorsäurehaltiger Kaliumpermanganatlösung beruht.

Der Gehalt an beiden Alkoholen in Prozenten wird aus der Menge des verbrauchten Kaliumpermanganats berechnet, wobei man zu berücksichtigen hat, daß bei der Reaktion der Methylalkohol vollständig verbrannt, der Aethylalkohol bis zu Essigsäure oxydiert wird.

$$CH_3OH + 3O = CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_3 . CH_2OH + 2O = CH_3 . COOH + H_2O.$$

Nach diesen Gleichungen verlangt ein Molekül Methylalkohol zur Oxydation 3 Atome Sauerstoff, Aethylalkohol nur 2 Atome, das ergibt bei Umrechnung auf normale Kaliumpermanganatlösung für 1 g Methylalkohol 187,5 ccm und für Aethylalkohol 87 ccm. Man sieht also daraus, daß der Unterschied so erheblich ist, daß das hierauf gegründete Verfahren bessere Ergebnisse liefern muß, als dasjenige von Juckenack (Elementaranalyse) oder das von Wirthle (Siedepunkt der Jodide).

Die Bestimmung der Gesamtalkoholmenge in Mischungen beider Alkohole kann durch Verbindung der beiden Alkoholtabellen von K. Windisch und von Dittmar und Fawsitt geschehen. Wird die zu prüfende Flüssigkeit auf das spez. Gew. 0,910 bis 0,925 bei 15,5° gebracht, so wird der durchschnittliche Alkoholgehalt beider Tabellen mit der wirklich vorhandenen Gesamtalkoholmenge praktisch übereinstimmen.

An Normalflüssigkeiten werden gebraucht eine $^1/_2$ normale Oxalsäurelösung und eine $^1/_2$ normale Kaliumpermanganatlösung, welch letztere 16,0 g $KMnO_4$ und 40 g kristallisierte Phosphorsäure in einem Liter Wasser gelöst enthält. Die Oxalsäurelösung wird durch Lösen von 31,5 g $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ in 1 Liter verdünnter Schwefelsäure, welche in dieser Flüssigkeitsmenge 60 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, hergestellt. Beide Lösungen halten sich, wenn gut verschlossen, monate- und jahrelang.

[1]) Hetper, Z. U. N. 1912, 2, 731; Chem. Zentralbl. 1913, I, 568.

Enthält die zu untersuchende Lösung nur die beiden Alkohole, so kann sie sofort auf etwa 50 Gewichtsprozente gebracht werden; sind Essenzen und nichtflüchtige Stoffe vorhanden, so wird zunächst die schwach alkalisch gemachte Lösung destilliert und dann das hierbei erhaltene Destillat nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure einer zweiten Destillation unterworfen. Das zweite Destillat bringt man dann auf etwa 50 Gewichtsprozente. Das spezifische Gewicht dieser Lösung bei 15,5° ergibt mittels der genannten Tabelle den dieser Dichte entsprechenden Alkoholgehalt. Dann werden 2 ccm — wenn der Methylalkohol mehr als die Hälfte des Gesamtalkohols betragen sollte, nur 1,5 ccm — dieser Lösung abgemessen, gewogen und mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. Die Ausführung der Oxydation geschieht folgendermaßen: Man gibt in ein 200 ccm fassendes Glaskölbchen mit eingeschliffenem Rückflußrohre genau 30 ccm der $^1/_2$ normalen Kaliumpermanganatlösung, verdünnt mit 60 ccm Wasser und fügt genau 10 ccm der etwa $^1/_2$ %igen Alkohollösung hinzu. Nach dem Verschließen mit dem Rückflußrohre wird 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt; die Temperatur im Innern des Kölbchens soll mindestens 92° betragen; während des Erhitzens ist das Rohr 2- bis 3mal mit wenig Wasser auszuspülen. Nach Ablauf von 2 Stunden wird die noch heiße Flüssigkeit mit 30 ccm $^1/_2$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt und der Ueberschuß daran mit $^1/_2$ normaler Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Bedeuten p die Gramme Gesamtalkohol in 200 ccm der verdünnten, etwa $^1/_2$ %igen Alkohollösung, v die zur Oxydation von 10 ccm dieser Lösung verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_2$ normaler Kaliumpermanganatlösung, g die g-Zahl der in der zu prüfenden Flüssigkeit vorhandenen Alkoholmischung und x den Gehalt dieser Mischung an Methylalkohol in Gewichtsprozenten, so ist

$$g = \frac{10\ v}{p}$$

und

$$x = \frac{10\ .\ v}{p} - 87.$$

Hetper hat dann noch den Einfluß untersucht, welchen die in Spirituosen als Geschmacks- und Geruchstoffe vorkommenden Körper auf die Oxydationsergebnisse haben, und hierbei gefunden, daß in den Mengen, wie sie die gewöhnlichen Spirituosen enthalten, die meisten neutralen Essenzen, ätherischen Oele und höheren Alkohole die Oxydationsergebnisse entweder gar nicht beeinflussen, oder daß sie sogar den Gesamtalkoholgehalt in geringer Weise verdecken, wenn sie ein

größeres spezifisches Gewicht als Aethylalkohol besitzen. Nur Aethyläther und das Furfurol verhalten sich anders. Der erstere wird nämlich während des Kochens mit Kaliumpermanganat zu Aethylalkohol hydrolytisch gespalten und schließlich gibt er auch Essigsäure als Zwischenprodukt der Oxydation. Die g-Zahl ist dadurch größer als die des Aethylalkohols, und da er auch ein kleineres spezifisches Gewicht als der letztere besitzt, so können bedeutende Mengen von Aethyläther die Ergebnisse der Analyse ein wenig vergrößern. Das Furfurol besitzt ein noch viel höheres Reduktionsvermögen für Permanganat, da es gänzlich verbrennt. 1 g Furfurol reduziert nämlich 208 ccm normale Kaliumpermanganatlösung, also eine Menge, die nach vorstehender Methode 208 — 87 = 121, d. h. 1,21 g Methylalkohol entspricht.

Methylalkohol kann daher nach dem beschriebenen Verfahren nicht genau bestimmt werden, wenn die Spirituosen größere Mengen Aethyläther oder merklich Furfurol enthalten.

Meyerfeld[1]) benutzt zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols neben Aethylalkohol dieselbe Methode, welche Blank und Finkenbeiner zur Bestimmung von Methylalkohol neben Formaldehyd empfohlen haben (siehe S. 341). Er hat nämlich feststellen können, daß reiner Aethylalkohol durch ein Gemisch von Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure in Essigsäure übergeführt wird. Oxydiert man ein Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol mit einer genau abgemessenen Menge $^2/_1$ normaler Chromsäure, so läßt sich durch Feststellung des Titers nach der Oxydation leicht der Gesamtsauerstoff bemessen, welcher zur Umwandlung des Methylalkohols in Kohlensäure einerseits und zur Ueberführung des Aethylalkohols in Essigsäure anderseits verbraucht wird.

Die beiden Reaktionen verlaufen auch hier nach den folgenden Gleichungen:

1. $CH_3OH + 3O = CO_2 + 2H_2O.$
2. $CH_3 . CH_2OH + O_2 = CH_3 . COOH + H_2O.$

Nach der ersten Gleichung erfordern also 32 Teile Methylalkohol 48 Teile Sauerstoff (Verhältnis 2 : 3), nach der zweiten Gleichung 46 Teile Aethylalkohol 32 Teile Sauerstoff (Verhältnis 23 : 16).

Weiterhin wird das zu untersuchende Gemisch beider Alkohole pyknometrisch bei 15° bestimmt und dann der Gehalt an Alkohol aus der Windischschen Tabelle abgelesen. Hierbei wird angenommen, daß Methyl- und Aethylalkohol genau dasselbe spezifische Gewicht

[1]) Meyerfeld, Chem. Ztg. 1912, S. 238.

haben, was in Wirklichkeit nicht ganz der Fall ist. Man hat also auf diese Weise 1. den zur Oxydation der beiden Alkohole erforderlichen Sauerstoff und 2. die Summe von absolutem Methylalkohol + Aethylalkohol (ausgedrückt in absolutem Aethylalkohol) kennen gelernt und kann nun durch einfache mathematische Ueberlegung zu zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten kommen. Ist a das Gewicht von absolutem Methylalkohol + absolutem Aethylalkohol in Grammen, b der zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff in Grammen, x die gesuchte Menge Methylalkohol und y die gesuchte Menge Aethylalkohol, so hat man die Gleichungen

$$x + y = a$$

und

$$\frac{3x}{2} + \frac{16y}{23} = b.$$

Daraus berechnet sich

$$x = \frac{46 \,.\, b - 32a}{37}$$

und

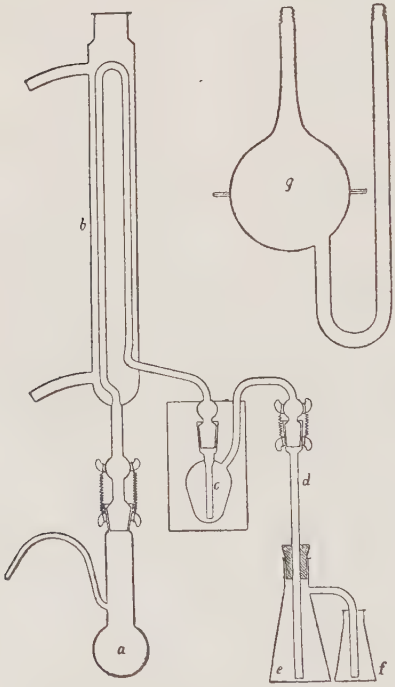
$$y = \frac{69a - 46 \,.\, b}{37}.$$

Bei einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol wird zuerst das spezifische Gewicht mit Hilfe des Pyknometers bestimmt und durch Abwägen und Verdünnen mit Wasser eine Lösung hergestellt, welche 2,5 bis 3 g Alkohol in 100 ccm enthält. Hiervon nimmt man 10 ccm, gibt diese unter Kühlung in ein auf Zimmertemperatur abgekühltes Gemisch von 50 ccm Chromsäurelösung, deren Titer genau ermittelt ist, und 20 ccm reiner Schwefelsäure. Es empfiehlt sich, einen Kolben aus Jenaerglas zu verwenden, welcher mit einem Trichter bedeckt ist und vorher mit dem Chromsäuregemisch ausgekocht wurde. Der Titer der Chromsäure wird am besten durch einen blinden Versuch ermittelt, indem man 50 ccm derselben mit derselben konzentrierten Schwefelsäure, welche man auch zur Analyse selbst benutzt, einige Zeit zum Kochen erhitzt. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird zum Kochen erhitzt und das Gemisch einige Zeit im Kochen erhalten. Nach dem Abkühlen wird auf 1 Liter aufgefüllt, dieser Lösung 50 ccm entnommen, etwas Jodkalium zugesetzt und nach kurzem Umschütteln sogleich mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung (zuletzt unter Stärkezusatz) titriert.

Stritar und Zeidler empfehlen zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols die Jodidmethode. Sie bringen zu diesem Zweck

5 ccm der zu untersuchenden wäßrigen Methylalkohollösung, welche ca. 0,03 g dieses Alkohols enthält, in das Kölbchen des Jodidapparates (siehe Fig. 7), übergießen dieselbe mit 13,5 ccm reiner Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96, geben ein Stückchen Bimsstein zu und verbinden das Seitenrohr des Kölbchens mit der Waschflasche eines Kohlensäureapparates und leiten Kohlensäure ein. Man setzt das Kölbchen so tief in ein Glyzerinbad ein, daß das Niveau der Flüssigkeit im Kölbchen und das des Glyzerinbades gleich hoch steht; nun verbindet man a mit dem Lauwasserkühler b, welcher mit einer Erwärmungsvorrichtung nach Ehmann (g) verbunden ist, damit das Wasserkühlrohr während der ganzen Behandlung zwischen 50° und 70° gehalten wird. Das Ableitungsrohr aus dem Kühler führt in das Kölbchen c, welches zu einem Drittel mit einer dünnen Aufschlämmung von reinem roten Phosphor gefüllt ist und bis über den Rand seines zu einem Schliffe ausgebildeten Halses in ein mit Wasser beschicktes Becherglas taucht, dessen Wasser durch eine unterstellte Flamme lauwarm gehalten wird. Von dem Kölbchen c führt ein Ableitungsrohr d in die zwei mit alkoholischer Silberlösung beschickten Erlenmeyer-Kölbchen e und f, von denen das größere mit einer Marke für 45 ccm, das kleinere mit einer solchen für 5 ccm versehen ist und die beide eine solche Weite besitzen, daß sich die Marken etwa in halber Höhe befinden. Das Kölbchen f dient nur als Kontrollkölbchen. Nun werden alle Teile mit Hilfe feiner Schliffe dicht zusammengefügt; bei den Schliffen ist darauf zu achten, daß die Ränder der Hülse von a und von d die Schliffflächen genügend überragen, so daß sie zur Vervollkommnung des dichten Schlusses etwas Wasser aufnehmen können; außerdem sind bei a und d Nickel- oder Messingspiralen zur Dichtung angebracht; für den Verschluß am Erlenmeyer-Kölbchen e genügt ein guter Kork.

Fig. 7.



Wenn der Apparat auf diese Weise beschickt ist, so leitet man einen Strom von Kohlensäure derart durch den Apparat, daß in der Sekunde etwa drei Blasen durch eine vorgelegte, mit einer verdünnten Natriumkarbonatlösung beschickte Waschflasche hindurchgehen, und erwärmt das Glyzerinbad derart, daß die Jodwasserstoffsäure während des ganzen Versuches schwach aber deutlich siedet; ein zu starkes Kochen bewirkt raschere Verschmierung durch hinaufsublimierendes Jod und macht eine öftere Reinigung des Apparates notwendig.

Kurze Zeit nach Beginn des Siedens bildet sich am unteren Ende des Rohres d im Kölbchen e ein gelber, mitunter bräunlich verfärbter Beschlag, dann trübt sich die Silberlösung und in ihr scheidet sich eine deutlich kristallinische weiße Verbindung von Jodsilber und Silbernitrat aus, die bei größeren Mengen zuletzt eine teilweise Umwandlung in gelbes Jodsilber erfährt. Schließlich klärt sich die Flüssigkeit über dem Niederschlage trotz der durchströmenden Kohlensäureblasen. Wenn die Umsetzung beendet ist, bringt man die Flüssigkeit im Kölbchen e samt Niederschlag in ein 600 ccm fassendes Becherglas, fügt so viel Wasser hinzu, daß dessen Menge mit der des Spülwassers ungefähr 450 ccm beträgt, versetzt mit 15 Tropfen verdünnter Salpetersäure und stellt zur Erwärmung so lange auf ein Wasserbad, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Er wird dann durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter[1]) filtriert, mit Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen, bei 120 bis 130° getrocknet und gewogen. Der Inhalt des Kölbchens f wird zur Kontrolle in derselben Weise behandelt und falls infolge etwaigen raschen Durchleitens der Kohlensäure sich auch in ihm Jodsilber gebildet haben sollte, letzteres zu der ersteren Menge hinzugegeben. Ein Gewichtsteil AgJ entspricht 0,13647 g Methylalkohol.

Stritar und Zeidler[2]) dehnten das Jodidverfahren auch auf andere Methylalkohol enthaltende Flüssigkeiten aus, vor allem auf die Produkte der Holzdestillation. Eine gewisse Schwierigkeit der Ausführung dieser Reaktion bestand darin, daß diese Produkte eine große Anzahl von verschiedenartigen Stoffen enthalten, und daß darunter auch solche sein können, welche bei der Jodidmethode ebenfalls Jodsilber liefern. Eine genaue Untersuchung, welche Stritar und Zeidler in dieser

[1]) Statt des getrockneten und gewogenen Filters kann man auch Asbeströhrchen verwenden, die man zum Trocknen unter Durchsaugen von trockener Luft mit kleiner Flamme so erwärmt, daß keine Sinterung des Niederschlags eintritt.

[2]) Stritar und Zeidler, Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 387.

Richtung anstellten, hat aber ergeben, daß hierbei nur der Allylalkohol und unter Umständen das Methylacetat störend wirken können. Der Formaldehyd liefert auch Jodsilber, aber die Reaktion verläuft, wie gefunden wurde, so langsam, daß bei der für Methylalkohol notwendigen einstündigen Dauer der Bestimmung nur ein deutlicher Beschlag von Jodsilber am Einleitungsrohr auftritt, so daß Stritar und Zeidler sich für berechtigt halten, den dadurch bedingten Fehler vollkommen zu vernachlässigen. Aceton beeinflußt die Genauigkeit der Methylalkoholbestimmung nach dieser Methode in keiner Weise, selbst wenn relativ große Mengen derselben zugegen sind. Etwas unangenehmer erschien der Gehalt an Guajakol und Phenoläthern. Das erstere läßt sich aber, wie gefunden wurde, praktisch vollständig der Lösung durch Schütteln mit Tierkohle entziehen, während kleine Mengen ebenfalls absorbierten Methylalkohols durch Waschen mit wenig Wasser leicht wieder in Lösung gebracht werden können. Aus theoretischen Gründen wird dies nach Stritar und Zeidler aber auch für die höheren Glieder dieser Reihe in praktisch genügender Weise zutreffen, da die Löslichkeit dieser Stoffe in Wasser sich mit steigendem Verbindungsgewicht vermindert, während das Absorptionsvermögen der Tierkohle für sie immer günstiger wird.

Der Allylalkohol muß durch Titration mit Bromidbromatlösung bestimmt werden, deren Konzentration man zur Vereinfachung der Rechnung so wählt, daß die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Bromsalzlösung direkt die vom erhaltenen Jodsilbergewicht abzuziehende Anzahl Milligramme angibt; bei Titration von 25 ccm muß sie demnach 1,186 g $KBrO_3$ und 4,227 g KBr im Liter enthalten. Zur Ermittlung der Korrektur für den Gehalt an Methylacetat (falls eine solche überhaupt wünschenswert erscheint) ist die Esterzahl des Holzgeistes in bekannter Weise zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Methylalkohols in Rohholzgeist (ausschließlich Denaturierungsholzgeist) werden 5 ccm in einer mit reinem Methylalkohol von bekannter Dichte ausgewogenen Pipette abgemessen und auf 500 ccm verdünnt. Der Methylalkohol ergibt sich durch Multiplikation des aus 5 ccm der Lösung erhaltenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 272,94.

Vom Rohholzgeistwasser werden 10 ccm, bei Proben mit mehr als 10 % Methylalkoholgehalt 5 ccm, in einem 100 ccm fassenden Kölbchen mit 40 ccm Wasser verdünnt, mit 0,5 g guter Tierkohle etwa eine Viertelstunde geschüttelt und dann durch ein befeuchtetes, gut anliegendes Filter von höchstens 9 cm Durchmesser

in einen 100-ccm-Meßkolben filtriert; das Kölbchen wird noch einige Mal mit je 5 ccm Wasser nachgespült und das Filter mit kleinen Portionen Wasser sorgfältig gewaschen, bis der Meßkolben fast voll ist. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

Kommt es auf einen Fehler von etwa 2 % der vorhandenen Menge nicht an, so kann man auf die Behandlung mit Tierkohle verzichten und die Bestimmung direkt in der auf das 10- bis 20fache verdünnten Probe vornehmen. Der gefundene Jodsilbergehalt mit dem Faktor 27,294 bzw. 54,588 multipliziert, ergibt die in 100 ccm Rohholzgeistwasser enthaltenen Gramme Methylalkohol.

Bei der Untersuchung von Rohholzessig werden 50 ccm desselben mit Natriumkarbonat neutralisiert, auf 250 ccm gebracht und durch ein trockenes Faltenfilter aus hinreichend dichtem Material filtriert; 100 ccm des noch ziemlich dunkel gefärbten, in der Regel jedoch völlig klaren Filtrates werden in einem ungefähr 1/4 Liter fassenden Kolben mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und unter guter Kühlung destilliert, wobei man sich zur Sicherheit eines Destillationsapparates mit doppelt gebogenem Kühlrohre und mit nur einer Korkverbindung bedient. Man destilliert so lange, bis ungefähr 50 ccm übergegangen sind, behandelt diese mit Tierkohle in schon erwähnter Weise, füllt auf 100 ccm auf und verwendet hiervon 5 ccm zur Bestimmung. Die in 100 ccm Holzessig enthaltenen Gramme Methylalkohol erfährt man durch Multiplikation des Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 13,647.

Stritar und Zeidler verglichen die Jodidmethode mit dem sog. technischen Verfahren, welches zum Zwecke der Betriebskontrolle in einigen der bedeutendsteu Holzdestillationsanlagen in Verwendung steht; es ist eine Art Ausbeutebestimmung, deren Resultate als befriedigend bezeichnet werden[1]).

Ein Vergleich des Jodidverfahrens mit dem „technischen Verfahren" läßt sich nach Stritar und Zeidler folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das technische Verfahren liefert im allgemeinen richtige, d. h. mit denen des Jodidverfahrens übereinstimmende Werte, sobald der Methylalkoholgehalt des Holzessigs etwa 3 % nicht übersteigt; sonst gelingt es unter den eingehaltenen Bedingungen wahrscheinlich nicht, den Methylalkohol quantitativ ins Destillat überzuführen.

2. Die Gehaltsberechnung aus der Dichte muß nach den Tabellen

[1]) Die Vorschrift für diese Methode findet sich in der zitierten Abhandlung von Stritar und Zeidler, Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 397.

von Dittmar und Fawsitt ausgeführt werden; die alkoholometrischen Tabellen von Tralles oder Fources sind hierfür gänzlich ungeeignet.

Wenn nun auch die Genauigkeit des technischen Verfahrens innerhalb gewisser Grenzen nicht viel zu wünschen übrig läßt, so genügt es doch hinsichtlich Einfachheit und Sicherheit der Ausführung nur ganz bescheidenen Ansprüchen. Die Destillationen müssen mit peinlicher Sorgfalt durchgeführt werden, und selbst dann können unvorhergesehene und unbemerkte Verluste auftreten, z. B. wenn der ziemlich komplizierte Destillierapparat während der Arbeit undicht wird. Das Verfahren ist außerdem zeitraubend, die Bestimmung der Volumveränderung beim Aussalzen und die Klärung der Salzlauge dauert mindestens 24 Stunden, mitunter sogar einige Tage, die fortwährende Aufmerksamkeit erheischenden Destillationen nebst Dichte- und Acetonbestimmungen einen ganzen Tag. Bei dem Jodidverfahren, welches bei normaler Geschicklichkeit leicht und fehlerfrei ausführbar ist, benötigt man nur 50 ccm Substanz, an Zeit aber höchstens 5 bis 6 Stunden.

Zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols ist natürlich auch schon von verschiedenen Seiten die Heranziehung der verschiedenen Farbreaktionen des Formaldehyds zu kolorimetrischen Methoden empfohlen worden. So macht Trillat[1]) darauf aufmerksam, daß man mit Hilfe von Vergleichslösungen mit seiner Methode die Menge des Methylalkohols ermitteln kann. H. Wolff[2]) verwendet dasselbe mit geringer Abänderung in der Ausführung zur Bestimmung des Methylalkohols in Spritlacken.

Die Methode von Denigès empfiehlt Simmonds[3]) zur kolorimetrischen Bestimmung des Methylalkohols; bei empfindlichem Schiffschen Reagens (fuchsinschwefliger Säure) können noch 0,0003 Methylalkohol in 5 ccm der zur Ausführung der Reaktion verwendeten Lösung nachgewiesen werden. Die alkoholische Lösung, welche geprüft werden soll, wird zuerst nach Thorpe und Holmes[4]) oder einem anderen Verfahren gereinigt und dann mit Wasser oder Alkohol vermischt, bis der Alkoholgehalt 10 Volumprozent beträgt. 5 ccm dieser Lösung werden in der von Denigès beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert; die nach Zusatz von

[1]) Trillat, Compt. rend. de l'acad. des sciences **127**, 232; Chem. Zentralbl. 1898, II, 585.

[2]) H. Wolff, Farbenzeitung **18**, 856; Chem. Zentralbl. 1913, I, 854.

[3]) Simmonds, The Analyst **87**, 16; Chem. Zentralbl. 1912, I, 754.

[4]) Thorpe und Holmes, Chem. Zentralbl. 1904, I, 756.

1 ccm konzentrierter Schwefelsäure völlig klare und farblose Lösung wird mit 5 ccm fuchsinschwefliger Säure versetzt und die violette Färbung, die, wenn nicht nur Spuren zugegen sind, in wenigen Minuten eintritt, mit Vergleichsfärbungen verglichen.

III. Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols in bestimmten Flüssigkeiten.

Bei der allgemeinen Besprechung der verschiedenen Methoden der Bestimmung und des Nachweises von Methylalkohol ist schon öfter darauf hingewiesen worden, wie man in pharmazeutischen Präparaten die Beimengungen entfernen muß, um eine eindeutige Reaktion auf Methylalkohol zu erhalten. Es sind nun auch noch verschiedene Arbeiten bekannt, welche spezielle Präparate auf Methylalkohol untersuchen oder welche sich mit dem Nachweis desselben in bestimmten physiologischen Flüssigkeiten, wie Blut, oder in Leichenteilen beschäftigen.

Zum Nachweis von Methylalkohol in Absinth verwenden Sanglé-Ferrière und Cuniasse[1]) 50 ccm des alkoholischen Destillates von Absinth, oxydieren in schwefelsaurer Lösung mit einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat und prüfen das Oxydationsprodukt mit alkalischer Phloroglucinlösung. Weindestillat enthält Spuren von Methylalkohol; es gibt aber bei obiger Probe nur eine so schwache Rötung, daß eine Verwechslung mit Alkohol, welchem Methylalkohol zugesetzt ist, nicht möglich ist.

Die Kaiserliche Technische Prüfungsstelle gibt zum Nachweis von Methylalkohol in Trinkbranntweinen, Tinkturen, Heilmitteln und Aether folgende Anweisung[2]):

1. Trinkbranntweine (einschließlich der Liköre und der versetzten Branntweine), Essenzen und Fruchtsäfte.

Enthält die zu untersuchende Probe aromatische Bestandteile (Ester, ätherische Oele u. dgl.), so sind diese zunächst aus 100 ccm der Probe durch Aussalzen zu entfernen. (Dies geschieht nach der in der Alkoholermittelungsordnung, Berlin 1900, S. 28, 3 enthaltenen Vorschrift durch anhaltendes und kräftiges Schütteln mit einer übersättigten Kochsalzlösung, wodurch die aromatischen Bestandteile an

---

[1]) Sanglé-Ferrière und Cuniasse, Chem. Zentralbl. 1903, I, 898; siehe auch Peratoner und Tamburelli, Chem. Zentralbl. 1905, II, 680.

[2]) Güth, Pharm. Zentralhalle **53**, 1138 (1912).

der Oberfläche als eine ölig scheinende dünne Schicht sich abscheiden.)

Alsdann ist die Gesamtmenge der entstandenen Salzlösung zu destillieren, bis 10 ccm übergegangen sind. Von Proben, die frei von aromatischen Bestandteilen sind, aber Extraktstoffe enthalten, werden 100 ccm ohne weiteres destilliert, bis ebenfalls 10 ccm übergegangen sind. Diese Destillate werden nach Ziffer 5 weiter behandelt. Von Proben, die weder aromatische Bestandteile noch Extraktstoffe enthalten, können 10 ccm ohne weitere Vorbehandlung nach Ziffer 5 behandelt werden.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Prüfung ist zu beachten, daß in den Destillaten verschiedener vergorener Obst- und Beerensäfte (z. B. der Säfte von schwarzen Johannisbeeren, Pflaumen, Zwetschen, Mirabellen, Kirschen, Aepfeln, Weintrauben), auch in gewissen Trinkbranntweinen, z. B. in Rum, sowie in Essenzen bisweilen eine geringe Menge Methylalkohol von Natur aus vorkommen kann.

2. Heilmittel, Tinkturen und Fluidextrakte.

Auf Grund der vom Hersteller über die Zusammensetzung der Probe gemachten Angaben, nötigenfalls auf Grund von Vorversuchen, ist zunächst festzustellen, ob und gegebenenfalls in welcher Weise die Probe vor der Anreicherung des Methylalkohols (Ziffer 5 a) zu behandeln ist, damit bei der nachfolgenden Destillation solche Stoffe nicht mit übergehen, welche die Prüfung auf Methylalkohol beeinträchtigen können. Bei der Beurteilung des Ergebnisses der Prüfung ist zu beachten, daß insbesondere bei der Bereitung der Heilmittel aus pflanzlichen Stoffen bisweilen eine geringe Menge Methylalkohol auf natürlichem Wege in die Erzeugnisse gelangen kann.

3. Parfümerien, Kopf-, Zahn- und Mundwasser.

Stoffe, welche die Prüfung auf Methylalkohol beeinträchtigen können, sind in geeigneter Weise zu entfernen. Nach Anlage der Branntweinsteuerbefreiungsordnung werden zur Abscheidung allenfalls vorhandener Harze oder anderer Extraktionsstoffe 50 g der alkoholhaltigen Parfümerien mit 50 g Wasser versetzt und von dem Gemische mindestens 90 g abdestilliert. Die den Alkohol enthaltende Flüssigkeit ist alsdann nach Ziffer 5 zu untersuchen. War freie Säure zugegen, so ist dieselbe vor der Destillation mit Natronlauge schwach zu übersättigen. Bei stark glyzerinhaltigen Zubereitungen wird mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt, bevor destilliert wird.

4. Aether (Ester).

25 g des Aethers werden mit Kalilauge am Rückflußkühler durch

Kochen verseift, alsdann wird der Alkohol abdestilliert und das Destillat auf Holzgeist geprüft.

5. Ausführung der Prüfung.

a) Anreicherung des Methylalkohols. 10 ccm der nach Ziffer 1 bis 4 erhaltenen Flüssigkeit werden in ein etwa 50 ccm fassendes Kölbchen gegeben. Auf dieses wird alsdann ein etwa 75 cm langes, in gleichen Abständen zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr aufgesetzt, welches als Kühler dient und zu einem in halbe Kubikzentimeter geteilten Meßzylinder von 10 ccm Inhalt als Vorlage führt. Die Flüssigkeit im Kölbchen wird mit einer Flamme vorsichtig erhitzt, bis 1 ccm Destillat übergegangen ist. Das untere Ende des absteigenden Schenkels des Glasrohrs darf hierbei nicht warm werden. Alsdann ist nach b weiterzufahren.

b) Prüfung auf Methylalkohol.

Das nach a erhaltene Destillat wird mit 4 ccm 20%iger Schwefelsäure vermischt und in ein weites Probierglas übergeführt. Alsdann wird 1 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Teilmengen in das Gemisch unter Kühlung in Eiswasser und unter lebhaftem Umschütteln eingetragen. Sobald die Violettfärbung verschwunden ist, wird die Flüssigkeit durch ein kleines trockenes Filter in ein Probierglas filtriert und das meist schwach rötlich gefärbte Filtrat einige Sekunden lang gelinde erwärmt, bis es farblos geworden ist. Von dieser Flüssigkeit wird alsdann 1 ccm abgemessen und in einem nicht zu dünnwandigen Probierglas vorsichtig und unter Kühlung durch Eiswasser mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Zu dem abgekühlten Gemenge werden 2,5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 g Morphinhydrochlorid in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt, worauf die Flüssigkeit mit einem Glasstabe vorsichtig durchgerührt wird.

c) Beurteilung der Ergebnisse.

Enthält die zu prüfende Flüssigkeit Methylalkohol, so tritt bald, spätestens innerhalb 20 Minuten, eine violette bis dunkelviolettrote Färbung ein. Methylalkoholfreie Erzeugnisse liefern nur eine schmutzige Trübung.

Tritt die Färbung fast sofort und sehr stark ein, so kann ohne weiteres angenommen werden, daß der Gehalt der Probe an Methylalkohol auf einem Zusatz bei ihrer Herstellung beruht. Im Zweifelsfalle sind Gegenversuche mit Lösungen von bekanntem Gehalte an Methylalkohol und möglichst gleicher Zusammensetzung, wie sie die zu untersuchende Probe besitzt, unter denselben Bedingungen anzu-

stellen, die bei der Untersuchung der Probe innegehalten wurden. Tritt die Färbung nur ganz schwach oder erst nach Ablauf der angegebenen Zeit auf, so ist die Anwesenheit von Methylalkohol in der Probe nicht als erwiesen anzunehmen.

Zur Prüfung von Jodtinktur auf Gegenwart von Methylalkohol entfärbt man 2 ccm derselben durch tropfenweise Zugabe einer Natriumthiosulfatlösung (1 : 20), macht dann die Lösung durch 10 Tropfen Kaliumkarbonatlösung (1 : 10) alkalisch und verdünnt mit 80 ccm Wasser. Die Flüssigkeit wird in einem kleinen Apparat der Destillation unterworfen, so daß die ersten 5 ccm in 10 Minuten übergehen; sie enthalten die Hauptmenge des Alkohols. 2 ccm des Destillates werden mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung oxydiert und dann noch mit Eiweiß und Kaliumnitrit auf Formaldehyd geprüft.

Nach Fendler und Mannich[1]) ist zum Nachweis der Reinheit des Spiritus Sinapis derjenige des Methylalkohols heranzuziehen, da die Reaktion mit Nitroprussidnatrium auf Aceton nicht einwandfrei ist. Dieselbe kann auch bei acetonfreiem Präparat wohl durch Bildung geringer Mengen von Sulfiden entstehen[2]), tritt aber dann nur bei alkalischer Reaktion auf und verschwindet auf Zusatz von Essigsäure. Nur wenn die Gegenwart von Methylalkohol und Aceton nachgewiesen ist, kann die Anwesenheit von Holzgeist im Senfspiritus mit Sicherheit angenommen werden.

Aweng[3]) vertritt die Ansicht, daß, selbst wenn die Proben nach Denigès und Rimini positiv ausfallen, zu einer Beanstandung des fraglichen Spiritus nur die Darstellung von Hexamethylentetramin und Nachweis desselben mit Quecksilberchlorid und Quecksilberjodidjodkalium endgültig genügen. Zu diesem Zwecke destilliert man 100 ccm des fraglichen Spiritus, fängt die ersten 5 ccm auf, oxydiert sie nach Denigès mit 250 ccm Kaliumpermanganatlösung, entfärbt mit Oxalsäure und destilliert die gebildeten Aldehyde getrennt ab. Zuerst geht der Acetaldehyd über, der sich mit Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und Natronlauge dunkelrot färbt. Formaldehyd geht langsamer über und färbt sich mit dem genannten Reagens dunkelblau. Sobald das Destillat die letztere Färbung gibt, sammelt man dasselbe auf, bis sämtlicher Aldehyd übergegangen ist, dampft es mit überschüssigem Ammoniak ein, nimmt den Rückstand in wenig Wasser

[1]) Fendler und Mannich, Apoth.-Ztg. **20**, 788; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1285.

[2]) Lücker, Apoth.-Ztg. **20**, 725; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1117.

[3]) Aweng, Apoth.-Ztg. **27**, 159; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1147.

auf und prüft einen Tropfen der Lösung mit zwei Tropfen Quecksilberchlorid oder zwei Tropfen Quecksilberjodidjodkalium unter dem Mikroskop.

Bei dem Nachweis von Methylalkohol in Leichenteilen handelt es sich nach Juckenack[1]) zunächst um die Abscheidung des etwa vorhandenen Alkohols zusammen mit einigen Oxydationsprodukten (Formaldehyd und Ameisensäure). Man destilliert daher die mit 15 bis 20 % Kochsalz vermengten und mit Phosphorsäure angesäuerten zerkleinerten Leichenteile aus einem Oelbade, dessen Temperatur langsam bis auf 150° gesteigert wird. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat etwa die Hälfte des Gewichtes der angewendeten Leichenteile beträgt. Das so erhaltene Destillat wird mit Hilfe von Milch und Eisenchloridsalzsäure auf Formaldehyd geprüft und bei negativem Ausfall der Probe nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Fettsäuren mit Lauge genau neutralisiert, mit 20 % Kochsalz versetzt und zu etwa ein Drittel abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird auf Ameisensäure geprüft. Das zweite Destillat wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung nach der Methode von Fendler und Mannich auf Methylalkohol geprüft. Da jedoch in derartigen Fällen nur sehr geringe Mengen von Methylalkohol in wäßriger Lösung vorliegen, so wurde dieses Verfahren von Juckenack etwas abgeändert. In einem Probierrohre werden zu diesem Zwecke 2 bis 3 ccm des zu prüfenden Destillates mit gleichen Teilen verdünnter Schwefelsäure und einer kleinen Menge von zerriebenem Kaliumpermanganat versetzt und, falls eine Reaktion nicht alsbald eintritt, in Wasser von 50° gestellt. Ist die violette Farbe des Permanganats verschwunden, so wird von neuem ein kleiner Zusatz gemacht und dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 50° gehalten. Nachdem ungefähr 5 Minuten lang stets ein kleiner Ueberschuß von Permanganat vorhanden war, wird der Ueberschuß durch weiteres Stehenlassen bei 50° zersetzt oder, falls Entfärbung nicht eintreten sollte, durch Zusatz einiger Tropfen sehr stark verdünnten und vorher auf Methylalkohol geprüften Aethylalkohols weggenommen. Ein Teil des farblosen Filtrates wird mit Milch und Eisenchloridsalzsäure, ein anderer Teil mit Morphinschwefelsäure auf Formaldehyd geprüft. Die erstere Reaktion ist schärfer als die zweite, sie wird aber beeinträchtigt, wenn gleichzeitig erhebliche Mengen von Acetaldehyd zugegen sind.

---

[1]) Juckenack, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1912, 2, 13.

Mit dieser Methode wurde von Juckenack anläßlich der bekannten Berliner Methylalkoholvergiftungen aus dem Jahre 1911 in einer größeren Anzahl verschiedener Teile mehrerer Leichen Methylalkohol nachgewiesen, während der Befund negativ ausfiel bei faulendem tierischem Fleische, menschlichen Fäces, frischer und gefaulter Leber eines durch Unfall verstorbenen Menschen, sowie in zwei anderen fauligen Menschenlebern, welche zur Kontrolle geprüft wurden.

Der neutrale Destillationsrückstand vom zweiten Destillat dient noch zum Nachweis etwa vorhandener Ameisensäure, des Oxydationsproduktes des Methylalkohols im menschlichen Organismus. Man säuert stark mit Phosphorsäure an und destilliert etwa ein Drittel ab. Eine Reduktion, die dieses Destillat etwa mit Quecksilberchlorid geben sollte, berechtigt nicht, auf die Gegenwart von Methylalkohol zu schließen, weil dieses Destillat Stoffe enthalten kann, welche eine ähnliche Reduktionswirkung ausüben wie die Ameisensäure. Es ist daher von Juckenack eine Methode empfohlen worden, welche von R. F. Bacon in dem United States Departement of Agriculture Bureau of Chemistry ausgearbeitet wurde und sich auf die Beobachtung Fentons stützt, nach welcher sich die Ameisensäure in wäßriger Lösung durch Magnesium zu Formaldehyd reduzieren läßt.

Die Ausführung der Methode geschieht folgendermaßen: Das Destillat wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und in der Flüssigkeit durch ständigen Zusatz geringer Mengen von Magnesiumfeilspänen eine nicht zu heftige, aber immerhin lebhafte Wasserstoffentwicklung im Gange gehalten. Bei geringen Mengen von Ameisensäure (etwa 0,1 %) muß die Wirkung etwa 1 Stunde anhalten, während bei größeren Mengen eine Einwirkung von 2 bis 5 Minuten genügt. Das Filtrat wird sodann mit Milch und Eisenchloridsalzsäure auf Formaldehyd geprüft.

Ueber den Nachweis kleiner Mengen von Methylalkohol im Blut und in den Geweben berichtete M. Nicloux[1]) in einem Vortrage auf dem achten Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in New York. Man versetzt das Blut oder die in kleine Stücke geschnittenen Gewebe mit dem 6- bis 8fachen ihres Gewichtes gesättigter Pikrinsäurelösung und destilliert im Schlösing-Aulinschen Apparat. Ist ein Fünftel der Raummenge abdestilliert, so ist im Destillat der gesamte Alkohol enthalten und kann dann sehr ein-

[1]) Pharmaz. Zentralhalle **53**, 1343.

fach nach dem von Nicloux ausgearbeiteten Verfahren mit Kaliumdichromat bestimmt werden.

Von einer Dichromatlösung, welche 19 g im Liter enthält, entspricht 1 ccm gleich 5 ccm einer 0,5 ‰igen Lösung von Methylalkohol. Man oxydiert das Destillat im geschlossenen Gefäß mit Kaliumdichromat und bestimmt die gebildete Menge Kohlensäure und kann das Verhältnis $CO_2 : O_2$ ermitteln (O_2 ist zu berechnen aus der für die Oxydation erforderlichen Dichromatmenge). Für Methylalkohol ist das Verhältnis $CO_2 : O_2 = 0{,}915$. Wenn also die berechneten Zahlen das Verhältnis 0,915 ergeben, so kann man sicher sein, Methylalkohol vor sich zu haben.

IV. Bestimmung von Methylalkohol neben Formaldehyd.

Bei der Darstellung des Formaldehyds aus dem Methylalkohol entzieht sich meist ein Teil des letzteren der Oxydation, so daß die Formalinlösung des Handels immer noch wechselnde Mengen Methylalkohol enthält. Nach den Untersuchungen von Duyk[1]) kann derselbe 3 bis 10 % betragen. Zur Bestimmung dieser Verunreinigung ist es notwendig, den Formaldehyd zu binden, und das macht Duyk bei der von ihm vorgeschlagenen Methode mit Hilfe von Ammoniak, welches den Formaldehyd in Hexamethylentetramin überführt. Zu diesem Zwecke versetzt man die mit der Hälfte Wasser verdünnte Formalinlösung tropfenweise mit Ammoniak unter guter Kühlung bis zur alkalischen Reaktion, fügt schließlich noch etwas Soda hinzu, destilliert dann 100 ccm ab, neutralisiert das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholt die Destillation. Zur Bestimmung des Methylalkohols führt man denselben mit Jod und amorphem Phosphor in Methyljodid über und mißt dessen Volumen im Destillat.

Gnehm und Kaufler[2]) weisen auf die Umständlichkeit der zwei Methoden hin, welche von dem „Verein für chemische Industrie in Mainz“ [3]) vorgeschlagen wurden. Die eine beruht auf der Oxydation der Formaldehydlösung und Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs, wobei das zur Oxydation des Formaldehyds und der Ameisensäure erforderliche Sauerstoffquantum in Rechnung zu ziehen ist; die andere besteht darin, den Formaldehyd durch siedende Natronlauge in äquivalente Mengen von Ameisensäure und Methylalkohol zu zerlegen, das

[1]) Duyk, Annal. chim. anal. appl. **6**, 467; Chem. Zentralbl. 1901, II, 1370.
[2]) Gnehm und Kaufler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 673.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 63.

Reaktionsgemisch zu destillieren und den Methylalkohol im Destillat zu bestimmen. Wird dann von dem gefundenen Werte diejenige Menge Methylalkohol abgezogen, welche aus dem Formaldehyd gemäß der Gleichung:

$$2\,CH_2O + NaOH = HCOONa + CH_3OH$$

entsteht, so entspricht die Differenz dem ursprünglich vorhandenen Methylalkoholgehalt.

Gnehm und Kaufler[1]) fanden dann in dem sulfanilsauren Natrium eine geeignete Substanz, um den Formaldehyd zu binden. Der Methylalkohol wird durch Destillation übergetrieben und seine Menge aus der Dichte des Destillates ermittelt. In 35 ccm siedendes Wasser gibt man nach und nach 90 g kristallisiertes sulfanilsaures Natrium, kocht bis zur völligen Lösung, kühlt dann schnell ab, zerteilt den Kristallkuchen mit einem Glasstabe und läßt genau 30 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung zufließen. Man verschließt mit dem Kork und läßt unter zeitweiligem Schütteln 3 bis 4 Stunden stehen oder stellt den Kolben in ein Wasserbad von 35 bis 40°, wobei die Reaktion in $1^1/_2$ bis 2 Stunden vollzogen ist. Man destilliert nunmehr aus einem Oelbade oder Sandbade 30 bis 35 ccm ab, spült den Kühler mit Wasser nach, füllt auf 50 ccm auf und bestimmt die Dichte.

Bamberger[2]) hat diese Methode mit dem alten Verfahren der Destillation des Methylalkohols nach Kondensation mit Natriumbisulfit verglichen und dabei gefunden, daß die letztere Methode 3 bis 4 % höhere Werte gab. Der Grund hierfür liegt darin, daß das Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit sulfanilsaurem Natrium bei der Destillation in geringem Maße zersetzt wird und der übergehende Formaldehyd, etwa 0,5 g, die Ergebnisse um 3 bis 4 % beeinflußt, während die Disulfitmethode den richtigen Methylalkoholgehalt gibt.

Gnehm und Kaufler[3]) bestätigen diese Angaben Bambergers, wenn hochprozentige Ware vorliegt. Erhöht man jedoch die Menge des sulfanilsauren Natriums von 90 g auf 110 g, so ergeben sich auch bei hochprozentigem Formaldehyd Zahlen, welche mit jenen nach der Bambergerschen Methode gefundenen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmen. Nach den Versuchen Gnehms sind die

[1]) Gnehm und Kaufler, ebenda **18**, 93; Chem. Zentralbl. 1905, I, 772.

[2]) Bamberger, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1246; Chem. Zentralbl. 1904, II, 920.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 63.

in das Destillat übergehenden reduzierenden Stoffe nicht Formaldehyd, sondern mindestens der Hauptsache nach ungesättigte Verbindungen unbekannter Natur. Es scheint, daß bei der Disulfitmethode ein größerer Teil dieser Verbindungen ebenfalls kondensiert wird, woraus sich die höheren Werte dieser Methode erklären. Immerhin geben Gnehm und Kaufler schon wegen ihrer Billigkeit und der bequemen Ausführung der Methode von Bamberger den Vorzug.

Das von Bamberger abgeänderte Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt. 50 ccm Formaldehyd werden mit 140 ccm Natriumbisulfitlösung, welche 1 Mol. $NaHSO_3$ in 200 ccm enthält (also ein kleiner Ueberschuß), gemischt und nach Beendigung der Kondensation mit Natronlauge genau neutralisiert. Da man in diesem Falle nicht alkoholische Phenolphthaleinlösung zusetzen darf, so wird gegen Brillantgelbpapier oder Phenolphthaleinpapier getüpfelt, welches den ersten Tropfen überschüssiger Lauge genau anzeigt. Nach der Neutralisation wird der Kolben mit Aufsatzrohr und Kühler verbunden; dann werden aus dem Oelbade ca. 75 ccm Destillat übergetrieben und nach dem Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm das spezifische Gewicht ermittelt. Der Methylalkoholgehalt läßt sich dann aus der Tabelle von Fawsitt ablesen.

Auch Bamberger hält das von dem Verein für chemische Industrie in Mainz vorgeschlagene Verfahren für zu umständlich.

Leffmann[1]) entfernt den Formaldehyd aus einer wäßrigen Formalinlösung durch einen geringen Ueberschuß von Kaliumcyanidlösung. Er destilliert dann etwa die Hälfte über, welche jetzt frei von Formaldehyd sein muß. Zur Prüfung auf letzteren empfiehlt er die Phenylhydrazin-Nitroprussidnatriumprobe. Einige Kubikzentimeter der mit Kaliumcyanid versetzten Flüssigkeit werden mit Phenylhydrazinhydrochlorid gemischt und dann wird sehr verdünnte, frisch bereitete Nitroprussidnatriumlösung und darauf Natronlauge zugegeben. Es darf keine blaue Färbung eintreten; geschieht dies dennoch, so ist weiteres Cyanid hinzuzufügen und die Prüfung zu wiederholen.

Nach Oskar Blank und Hermann Finkenbeiner[2]) enthalten die im Handel vorkommenden Formaldehydlösungen von etwa 40 % meist 12 bis 18 % Methylalkohol, welcher aus der Fabrikation stammt und den Zweck hat, die Lösungen namentlich in der Winterkälte klar zu erhalten und Ausscheidungen zu verhüten. Zur Bestimmung des

---

[1]) Leffmann, Chem. Ztg. **29**, 1086; Chem. Zentralbl. 1905, II, 1467.
[2]) Blank und Finkenbeiner, Berl. Ber. **39**, 1326 (1906).

Methylalkohols verfahren nun Blank und Finkenbeiner unter der Voraussetzung, daß die zu untersuchende Lösung nur Formaldehyd, Methylalkohol und Wasser und eventuell Spuren von Ameisensäure enthält, folgendermaßen: 1 g der zu prüfenden Formaldehydlösung wird in einem kleinen offenen Wägegläschen abgewogen und in ein Gemisch von 50 ccm $^2/_1$ normaler Chromsäurelösung (66,86 g Chromsäure in 1 Liter) und 20 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure von 98 % eingetragen. Nach etwa 12 Stunden langem Stehen wird die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt; hierauf werden 50 ccm der verdünnten Lösung mit einem Körnchen Kaliumjodid versetzt und mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Will man die Analyse rascher ausführen, so kann man, nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, auf freiem Feuer erhitzen, darf aber nicht mehr als ein Drittel des Volumens der Flüssigkeit verdampfen, weil sonst die Chromsäure zersetzt würde, und muß dann sofort auf 1 Liter auffüllen. Die Analyse nimmt so etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Anspruch.

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$HCHO + O_2 = CO_2 + H_2O$$
$$CH_3OH + 3\,O = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Ist der Gehalt der Formalinlösung an Formaldehyd genau bestimmt mit einer der hierfür in Betracht kommenden Methoden, so läßt sich die Menge des Methylalkohols leicht berechnen. Man hat nur nötig, aus dem bekannten Formaldehydgehalt die Menge Sauerstoff zu berechnen, welche zur Oxydation des Formaldehyds verbraucht wird, diese von der gesamten Menge des Sauerstoffs abzuziehen und erhält dann diejenige Sauerstoffmenge, welche zur Oxydation des Methylalkohols notwendig war.

Stritar und Zeidler[1]) empfehlen das von ihnen ausgearbeitete Jodidverfahren zur Bestimmung des Methylalkohols in den Produkten der Holzdestillation auch zur Bestimmung desselben in Formaldehydlösung. 5 ccm einer solchen werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt (ca. 10 ccm 12%iger Lösung dürften wohl stets genügen); man destilliert 50 ccm in einem 100-ccm-Meßkolben ab, säuert mit reiner Essigsäure schwach an und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf. 5 ccm der so erhaltenen, Formaldehyd nur mehr in unschädlichen Spuren enthaltenden Lösung werden dem Seite 328 besprochenen Jodidverfahren unterworfen.

[1]) Stritar und Zeidler, Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 401.

Der Gehalt des untersuchten Formaldehyds an Methylalkohol (1 g in 100 ccm) ergibt sich durch Multiplikation des gefundenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 54,57.

Es ist Seite 331 schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß Formaldehyd bei der Behandlung, wie sie im Jodidverfahren bedingt ist, geringe Mengen Jodsilber liefert. Stritar und Zeidler haben durch quantitative Versuche gefunden, daß 0,11 g Trioxymethylen bei vierstündiger Dauer der Bestimmung 0,124 g Jodsilber ergaben, während bei quantitativem Verlaufe der Reaktionen:

$$CH_2O + 2\,HJ = CH_2J_2 + H_2O$$
$$CH_2J_2 + 2\,AgNO_3 \rightarrow 2\,AgJ$$

1,7 g Jodsilber hätten erhalten werden müssen. Die Reaktion war übrigens bei dieser vierstündigen Einwirkung noch nicht zu Ende, denn eine zweistündige Nachbestimmung lieferte noch 0,0149 g Jodsilber. Die Genauigkeit der nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate wird hierdurch so gut wie gar nicht beeinträchtigt, was durch verschiedene Beleganalysen nachgewiesen worden ist.

V. Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.

Krämer[1]) machte darauf aufmerksam, daß man die Fähigkeit des Acetons, mit alkalischer Jodlösung Jodoform zu bilden, zur Bestimmung desselben im Methylalkohol des Handels verwenden kann, da der letztere, wie schon Lieben gefunden hatte, kein Jodoform liefert.

Man bringt nach Krämer in einen 50 ccm fassenden Mischzylinder 10 ccm $^2/_1$ normaler Natronlauge, gibt hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols und schüttelt tüchtig um; darauf setzt man 5 ccm $^2/_1$ normaler Jodlösung unter erneutem Schütteln zu. Das sich in Flocken abscheidende Jodoform wird endlich von 10 ccm alkoholfreiem Aether aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich klar über der alkalischen Jodnatriumlösung absetzenden Aetherschicht, welche etwa 9,5 ccm beträgt, wird ein aliquoter Teil (5 ccm) mittels einer Pipette herausgenommen und auf einem tarierten Uhrglase eingedampft. Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und dann gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt das gewöhnlich in Form von gut ausgebildeten Kristallen hinterbleibende Jodoform, welches nunmehr leicht in Aceton

[1]) Krämer, Berl. Ber. **13**, 1000.

umgerechnet werden kann. 1 Mol Aceton (= 58) + 6 Jod (= 127 × 6) geben 1 Mol Jodoform = 394, von dem man $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase hat. Somit hat man das gefundene Gewicht mit $\frac{58 \cdot 9,5}{394,5}$ = nahezu 0,28 zu multiplizieren, um die Menge des in 1 ccm des Alkohols enthaltenen Acetons zu erhalten. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts des Alkohols ergibt eine einfache Rechnung die Prozente Aceton.

Er weist dann auch noch darauf hin, daß bei der Acetonbestimmung im Rohholzgeist das sich ergebende Jodoform mitunter teerige Bestandteile beigemengt enthält, und schlägt vor, in solchen Fällen einen Parallelversuch zu machen, bei welchem man einfach die Jodlösung wegläßt und die Menge der teerigen Substanzen ermittelt, um sie dann als Korrektur in Abzug zu bringen.

Nach Collischonn[1]) enthält jeder Aether jodoformgebende Substanzen, welche man nur durch vielfaches Auswaschen mit Wasser entfernen kann. Vermeidet man diesen Fehler durch Verwendung von sorgfältigst gereinigtem Aether und bestimmt durch Abdunsten des Jodoforms auch noch die im Aether gelöste Menge Jodid, so ist nach Collischonn noch eine weitere Fehlerquelle zu berücksichtigen, durch welche zu niedere Werte gefunden wurden. Diese beruht darauf, daß sich das Jodoform namentlich bei hoher Sommertemperatur immer mit dem Aether in geringer Menge verflüchtigt. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, daß der in Wasser gelöste Aether noch etwas Jodoform mit sich führt.

Zur Prüfung des Methylalkohols für Farbenfabriken, wofür Krämer seine Methode ursprünglich ausgearbeitet hat, genügt dieselbe trotzdem zweifellos, und für genauere Untersuchungen kann man die später zu besprechende Methode von Messinger heranziehen.

Krämer macht übrigens schon darauf aufmerksam, daß man sowohl bei sehr schwach acetonhaltigem Methylalkohol zu hohe Zahlen, als auch bei hohem Acetongehalt zu niedrige Zahlen erhält. Die Ursache für den ersteren Fall liegt darin, daß die ätherische Lösung Spuren des Jodsalzes enthält, welche als Jodoform mit zur Wägung kommen. Die zu niedrigen Zahlen im zweiten Falle erklären sich daraus, daß bei der völligen Ueberführung des Acetons in Jodoform ein erheblicher Ueberschuß über die der Theorie nach erforderliche

[1]) Collischonn, Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 562.

Menge Jod vorhanden sein muß. 0,058 g Aceton erfordern 0,762 g Jod; nimmt man nun an, daß etwa das Doppelte davon noch nötig wäre, so würden bei einem Acetongehalt von mehr als 0,06 g Aceton in 1 ccm des betreffenden Alkohols die in den angewandten 5 ccm Jodlösung enthaltenen Mengen von 1,270 g Jod nicht mehr ganz genügen. Man hat bei der Prüfung von stark acetonhaltigen Alkoholen diesem Umstande Rechnung zu tragen und dementsprechend die Menge des Alkohols herabzumindern.

Hintz[1]) schlägt wegen dieser Ungenauigkeiten vor, mit den zur Verwendung kommenden Reagenzien ohne Zufügen von dem zu untersuchenden Alkohol gleichzeitig einen blinden Versuch auszuführen und die sich hierbei ergebende kleine Menge von Jodoform und Jodsalzen bei der Berechnung des Acetons in Abzug zu bringen. Nach seinen Erfahrungen liefert ein solcher blinder Versuch 0,002 g Jodoform. Die zuverlässigsten Zahlen erhält man nach Hintz bei einem Methylalkohol, welcher mehr als 1 %, aber weniger als 1,5 % Aceton enthält.

Die Ansichten von Hintz über die Verwendbarkeit der Krämerschen Methode werden übrigens auch von anderer Seite, wie von Vignon[2]) und Arachequesne[3]) bestätigt. Diese beiden Chemiker machen auch darauf aufmerksam, daß die Krämersche Methode nicht anwendbar ist, wenn der zu untersuchende Holzgeist Aethylalkohol enthält. Sie stehen damit mit der Angabe von Krämer in Widerspruch, welcher angibt, daß Aethylalkohol unter den von ihm angegebenen Bedingungen zur Jodoformbildung keine Veranlassung gibt. Später wurden die Angaben von Hintz auch noch von M. Klar[4]) bestätigt, welcher nach seinen Analysen zu dem Resultate gelangt, daß man mit der Krämerschen Methode richtige Resultate erhalten kann, wenn man 1. den Holzgeist in solcher Verdünnung anwendet, daß der Acetongehalt 1 % nicht übersteigt, 2. reinen Aether, den Ansprüchen des Deutschen Arzneibuches genügend, verwendet, 3. die 5 ccm Doppeltnormaljodlösung tropfenweise — 30 Tropfen in der Minute — zu der stets in Bewegung erhaltenen alkalischen Acetonlösung fließen läßt und 4. bei der Berechnung der Analysenresultate der jedesmaligen Höhe der Gesamtätherschicht und dem spezifischen Gewichte des Holzgeistes Rechnung trägt.

Gegen diese Ausführungen nimmt Krämer Stellung unter Be-

[1]) Hintz, Zeitschr. f. anal. Chem. **27**, 182.
[2]) Vignon, Compt. rend. **110**, 534.
[3]) Arachequesne, ebenda **110**, 642.
[4]) Klar, Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 595.

zugnahme darauf, daß er selbst schon auf die anzuwendenden Kautelen bei der Publikation seiner Methode aufmerksam gemacht habe.

Eines anderen Prinzips zur Bestimmung des Acetons im Methylalkohol bedient sich Messinger[1]). Er bestimmt durch Titration diejenige Jodmenge, die zur Umwandlung des Acetons in Jodoform notwendig ist. Nach der Gleichung

$$CH_3.CO.CH_3 + 6J + 4KOH = CHJ_3 + 3NaJ + CH_3.COONa + 3H_2O$$

werden von 1 Mol Aceton 6 Atome Jod verbraucht. Läßt man das Jod in alkalischer Lösung auf Aceton einwirken, so befindet sich alles überschüssige Jod, das nicht im Sinne dieser Gleichung verbraucht wird, als Jodkalium und unterjodigsaures Kali in Lösung nach der Gleichung:

$$J_2 + 2KOH = KJO + KJ + H_2O.$$

Wird nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch angesäuert, so wird alles überschüssige Jod frei:

$$KJO + KJ + 2HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$$

und kann durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt werden. Zieht man die so ermittelte Jodmenge von der überhaupt verwendeten ab, so erhält man das zur Jodoformbildung notwendig gewesene Jod und durch Umrechnung im Verhältnis 6 Atome J zu 1 Mol. $CH_3.CO.CH_3$ auch den Acetongehalt.

Zur Acetonbestimmung im Methylalkohol verfährt man nach folgender Vorschrift:

In eine Flasche von 250 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen bringt man 20 bis 30 ccm Kalilauge (50 g Kaliumhydroxyd gelöst in 1 Liter Wasser), dazu 1 bis 2 ccm des Methylalkohols und schüttelt tüchtig um; hierauf läßt man eine bestimmte Menge einer $^1/_5$ Normaljodlösung hinzutropfen, schüttelt $^1/_1$ bis $^1/_2$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, säuert dann mit Salzsäure (vom spez. Gew. 1,025) an, gibt $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung im Ueberschuß zu, versetzt mit Stärkelösung und titriert mit Jodlösung zurück. Aus dem verbrauchten Jod berechnet man das Aceton.

Messinger bemerkt noch, daß das Aetzkali meist Nitrit enthält, welches beim Ansäuern aus dem Jodkali Jod frei macht. Man muß daher den Nitritgehalt der Kalilauge titrimetrisch bestimmen und für die Analyse stets genau gemessene Mengen verwenden. Das davon frei gemachte Jod ist bei der Berechnung der Analysen in Abzug zu bringen.

[1]) Messinger, Berl. Ber. **21**, 3366; Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 695.

Collischonn[1]) ist in bezug auf die Reagenzien nur unwesentlich von vorstehender Vorschrift abgewichen, insofern er statt Kalilauge nitritfreie Normal-Natronlauge und statt Salzsäure Normal-Schwefelsäure verwendet. Wesentlich sind aber nach ihm zwei Punkte:

1. Die Zeitdauer für die Reaktion; es kann vorkommen, daß die Reaktion in der angegebenen Zeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute nicht zu Ende ist, namentlich bei niederer Lufttemperatur. Man erhält allerdings auch schon nach $^1/_2$ Minute richtige Resultate, und zwar um so eher, je größer der Jodüberschuß ist. Messinger macht keine Angaben, wie groß die Jodmenge unbedingt sein muß, er hat wohl bei allen seinen Analysen das Doppelte der theoretischen Menge angewandt.

2. Man muß das Gemisch von Aceton und Aetzlauge fortwährend schütteln, solange die Jodlösung zufließt, und die letztere soll in genügendem Ueberschusse langsam zufließen.

Es genügt, $^1/_4$ Jod mehr anzuwenden, als der Theorie entspricht.

Robineau und Rollin[2]) empfehlen ein volumetrisches Verfahren zur Acetonbestimmung, das auch zur Ermittlung des Acetongehaltes in Methylalkohol verwendet werden kann und ebenfalls auf der Ueberführung des Acetons in Jodoform durch Behandeln mit Jod und Natronlauge beruht. Es unterscheidet sich aber von dem Krämerschen Verfahren dadurch, daß dieselben das Jod erst aus einer alkalischen Lösung von Jodkalium durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium bei Gegenwart von Aceton erzeugen.

Zur Ausführung der Bestimmung bereitet man sich eine Lösung von ca. 2 g Aceton in 500 ccm Wasser, bzw. so viel einer acetonhaltigen Lösung, daß die Acetonmenge 2 g entspricht. Alsdann übergießt man etwa 10 g Jodkalium mit 100 ccm der Acetonlösung und 20 ccm reiner Natronlauge. Durch Umschütteln befördert man das Auflösen des Jodkaliums. Hierauf läßt man tropfenweise Natriumhypochloritlösung zufließen, welche durch Versetzen von 50 ccm käuflicher konzentrierter Natriumhypochloritlösung von einem Chlorgehalt von 45 bis 55 Graden Chlor mit 500 ccm Wasser und 10 ccm reiner Natronlauge von 36° Be hergestellt wird. Man gibt so viel von dieser Natriumhypochloritlösung zu, bis ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Stärkelösung, welche mit Natriumbikarbonat versetzt ist, auf einem Porzellanteller die Jodreaktion gibt.

Die Anwesenheit von Methyl- und Aethylalkohol beeinträchtigt die Resultate nicht, die Gegenwart von Paraldehyd nur um ein ge-

[1]) Collischonn, Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 562.

[2]) Robineau und Rollin, Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 87.

ringes. Die Titrationen werden zweckmäßig unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes ausgeführt; der Wirkungswert der Natriumhypochloritlösung muß bei jeder Versuchsreihe von neuem festgestellt werden.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Physiologie des Acetons hat Geelmuyden[1]) eine Reihe quantitativer Bestimmungen des Acetons mit Hilfe der Messingerschen Methode ausgeführt.

Nach Babington[2]) läßt sich Methylalkohol im Aceton quantitativ bestimmen, indem man ihn in seinen leicht flüchtigen Borsäureester überführt und diesen, nachdem man ihn in eine Vorlage mit Glyzerin und Wasser destilliert hat, mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge und Phenolphthalein titriert.

Volumgewicht von wäßrigem Methylalkohol, bezogen auf Wasser von 4°, von Dittmar und Fawsitt.

Gewichtsprozente	Volumgewicht 0°	Volumgewicht 15,56°	Gewichtsprozente	Volumgewicht 0°	Volumgewicht 15,56°	Gewichtsprozente	Volumgewicht 0°	Volumgewicht 15,56°
1	0,99806	0,99729	51	0,92691	0,91661	77	0,87049	0,85793
2	0,99631	0,99554	52	0,92507	0,91465	78	0,86806	0,85542
4	0,99292	0,99214	53	0,92320	0,91267	79	0,86561	0,85290
6	0,98990	0,98893	54	0,92130	0,91066	80	0,86314	0,85035
8	0,98701	0,98569	55	0,91938	0,90863	81	0,86066	0,84779
10	0,98429	0,98262	56	0,91742	0,90657	82	0,85816	0,84521
12	0,98171	0,97962	57	0,91544	0,90450	83	0,85504	0,84262
14	0,97926	0,97668	58	0,91343	0,90239	84	0,85310	0,84001
16	0,97689	0,97379	59	0,91139	0,90026	85	0,85055	0,83738
18	0,97459	0,97039	60	0,90917	0,89798	86	0,84798	0,83473
20	0,97233	0,96808	61	0,90706	0,89580	87	0,84539	0,83207
22	0,97007	0,96524	62	0,90492	0,89358	88	0,84278	0,82938
24	0,96780	0,96238	63	0,90276	0,89123	89	0,84015	0,82668
26	0,96549	0,95949	64	0,90056	0,88905	90	0,83751	0,82396
28	0,96310	0,95655	65	0,89835	0,88676	91	0,83485	0,82123
30	0,96057	0,95355	66	0,89611	0,88443	92	0,83218	0,81849
32	0,95783	0,95053	67	0,89384	0,88208	93	0,82948	0,81572
34	0,95500	0,94732	68	0,89145	0,87970	94	0,82677	0,81293
36	0,95204	0,94399	69	0,88922	0,87714	95	0,82404	0,81013
38	0,94895	0,94055	70	0,88687	0,87487	96	0,82129	0,80731
40	0,94571	0,93697	71	0,88470	0,87262	97	0,81853	0,80448
42	0,94239	0,93335	72	0,88237	0,87021	98	0,81576	0,80164
44	0,93911	0,92975	73	0,88003	0,86779	99	0,81295	0,79876
46	0,93575	0,92610	74	0,87767	0,86535	100	0,81015	0,79589
48	0,93229	0,92237	75	0,87530	0,86290			
50	0,92873	0,91855	76	0,87290	0,86042			

[1]) Geelmuyden, Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 503.

[2]) Babington, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 243; Chem. Zentralbl. 1907. I, 1041.

Bestimmung des Aethylalkohols in Maß- und Gewichtsprozenten nach K. Windisch bei 15 °.

Spez. Gewicht $D\ \frac{15°}{15°}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\ \frac{15°}{15°}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\ \frac{15°}{15°}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,9953	2,56	3,21	2,55	0,9906	5,38	6,71	5,32
0,9999	0,05	0,07	0,05	2	2,62	3,28	2,60	5	5,44	6,79	5,38
8	0,11	0,13	0,11	1	2,68	3,35	2,66	4	5,51	6,86	5,45
7	0,16	0,20	0,16	0	2,73	3,42	2,72	3	5,57	6,94	5,51
6	0,21	0,27	0,21	0,9949	2,79	3,49	2,77	2	5,63	7,02	5,57
5	0,26	0,33	0,26	8	2,84	3,56	2,82	1	5,70	7,10	5,64
4	0,32	0,40	0,32	7	2,90	3,64	2,88	0	5,76	7,18	5,70
3	0,37	0,47	0,37	6	2,96	3,71	2,94	0,9899	5,83	7,26	5,76
2	0,42	0,53	0,42	5	3,02	3,78	3,00	8	5,89	7,34	5,83
1	0,48	0,60	0,47	4	3,08	3,85	3,06	7	5,96	7,42	5,89
0	0,53	0,67	0,53	3	3,14	3,93	3,12	6	6,02	7,50	5,95
0,9989	0,58	0,73	0,58	2	3,19	4,00	3,17	5	6,09	7,58	6,02
8	0,64	0,80	0,64	1	3,25	4,07	3,23	4	6,15	7,66	6,08
7	0,69	0,87	0,69	0	3,31	4,14	3,29	3	6,22	7,74	6,14
6	0,74	0,93	0,74	0,9939	3,37	4,22	3,35	2	6,28	7,82	6,21
5	0,80	1,00	0,80	8	3,43	4,29	3,40	1	6,35	7,90	6,27
4	0,85	1,07	0,85	7	3,49	4,36	3,46	0	6,41	7,99	6,34
3	0,90	1,14	0,90	6	3,55	4,43	3,52	0,9889	6,48	8,07	6,40
2	0,96	1,20	0,96	5	3,60	4,51	3,58	8	6,55	8,15	6,47
1	1,01	1,27	1,01	4	3,66	4,58	3,64	7	6,61	8,23	6,53
0	1,06	1,34	1,06	3	3,72	4,65	3,69	6	6,68	8,31	6,59
0,9979	1,12	1,41	1,12	2	3,78	4,73	3,75	5	6,75	8,40	6,66
8	1,17	1,48	1,17	1	3,84	4,80	3,81	4	6,81	8,48	6,73
7	1,23	1,54	1,22	0	3,90	4,88	3,87	3	6,88	8,56	6,79
6	1,28	1,61	1,28	0,9929	3,96	4,95	3,93	2	6,95	8,64	6,86
5	1,34	1,68	1,33	8	4,02	5,03	3,99	1	7,02	8,73	6,93
4	1,39	1,75	1,39	7	4,08	5,10	4,05	0	7,08	8,81	6,99
3	1,45	1,82	1,44	6	4,15	5,18	4,11	0,9879	7,15	8,89	7,06
2	1,50	1,88	1,50	5	4,20	5,25	4,17	8	7,22	8,98	7,12
1	1,56	1,95	1,55	4	4,26	5,33	4,23	7	7,29	9,06	7,19
0	1,61	2,02	1,60	3	4,32	5,40	4,29	6	7,36	9,15	7,26
0,9969	1,67	2,09	1,66	2	4,39	5,48	4,35	5	7,42	9,23	7,33
8	1,72	2,16	1,72	1	4,45	5,55	4,41	4	7,49	9,32	7,39
7	1,78	2,23	1,77	0	4,51	5,63	4,47	3	7,56	9,40	7,46
6	1,83	2,30	1,82	0,9919	4,57	5,70	4,53	2	7,63	9,48	7,53
5	1,89	2,37	1,88	8	4,63	5,78	4,59	1	7,70	9,57	7,60
4	1,94	2,44	1,93	7	4,69	5,86	4,65	0	7,77	9,66	7,66
3	2,00	2,51	1,99	6	4,75	5,93	4,71	0,9869	7,84	9,74	7,73
2	2,05	2,58	2,04	5	4,81	6,01	4,77	8	7,91	9,83	7,80
1	2,11	2,65	2,10	4	4,88	6,09	4,83	7	7,98	9,91	7,87
0	2,17	2,72	2,16	3	4,94	6,16	4,89	6	8,05	10,00	7,94
0,9959	2,22	2,79	2,21	2	5,00	6,24	4,95	5	8,12	10,09	8,00
8	2,28	2,86	2,27	1	5,06	6,32	5,01	4	8,19	10,17	8,07
7	2,34	2,93	2,32	0	5,13	6,40	5,08	3	8,26	10,26	8,14
6	2,39	3,00	2,38	0,9909	5,19	6,47	5,14	2	8,33	10,35	8,21
5	2,45	3,07	2,43	8	5,25	6,55	5,20	1	8,41	10,43	8,28
4	2,50	3,14	2,49	7	5,32	6,63	5,26	0	8,48	10,52	8,35

Spez. Gewicht $D\,\frac{15°}{15°}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\,\frac{15°}{15°}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\,\frac{15°}{15°}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm
0.9859	8,55	10.61	8.42	0.9808	12,44	15,36	12,19	0,9747	16,65	20,45	16,23
8	8.62	10.70	8,49	7	12,52	15,46	12,27	6	16,73	20.55	16,31
7	8,69	10,79	8.56	6	12,60	15,55	12,34	5	16,82	20,65	16,39
6	8,76	10.88	8.63	5	12,68	15,65	12,42	4	16,90	20,75	16,47
5	8.84	10,96	8,70	4	12.76	15,75	12,50	3	16.98	20,86	16,55
4	8,91	11,05	8,77	3	12,84	15,85	12,58	2	17,07	20,96	16,63
3	8.98	11.14	8.84	2	12,92	15,95	12,65	1	17,15	21,06	16,71
2	9,06	11,23	8,91	1	13,00	16,04	12,73	0	17,23	21,16	16,79
1	9,13	11,32	8.98	0	13,08	16,14	12,81	0,9749	17,32	21,26	16,87
0	9,20	11,41	9.06	0,9799	13,16	16,24	12.89	8	17,40	21,36	16,95
0.9849	9,28	11,50	9,13	8	13.25	16,34	12,97	7	17,49	21,46	17,03
8	9,35	11.59	9.20	7	13,33	16.44	13,05	6	17,57	21,56	17,11
7	9,42	11,68	9.27	6	13,41	16.54	13,13	5	17,65	21,66	17,19
6	9,50	11,77	9.34	5	13.49	16,64	13.20	4	17,73	21,76	17,27
5	9,57	11,86	9.42	4	13.57	16.74	13,28	3	17,82	21,86	17,35
4	9,65	11,95	9,49	3	13,66	16,84	13.36	2	17,90	21,96	17,42
3	9.72	12,05	9.56	2	13.74	16,94	13,44	1	17,98	22.06	17,50
2	9,80	12.14	9.63	1	13,82	17.04	13,52	0	18,07	22.16	17.58
1	9,87	12,23	9.70	0	13,90	17,14	13,60	0,9739	18,15	22,26	17,66
0	9.94	12,32	9.78	0,9789	13,98	17.24	13,68	8	18,23	22,35	17,74
0,9839	10,02	12.41	9.85	8	14.07	17,34	13,76	7	18,32	22.45	17,82
8	10,10	12,50	9,92	7	14,15	17,44	13,84	6	18,40	22,55	17,90
7	10,17	12,59	9,99	6	14,23	17,54	13,92	5	18,48	22,65	17,98
6	10,25	12.69	10.07	5	14.32	17,64	14,00	4	18,56	22,75	18,05
5	10.32	12.78	10,14	4	14.40	17,74	14,08	3	18,65	22.85	18,13
4	10,40	12,88	10,22	3	14,48	17,84	14.15	2	18,73	22,95	18,21
3	10,48	12,97	10,29	2	14,56	17.94	14,23	1	18,81	23,05	18,29
2	10,50	13,06	10,36	1	14,65	18,04	14,31	0	18,89	23,14	18,37
1	10,63	13,16	10.44	0	14.73	18,14	14,39	0,9729	18,98	23,24	18,45
0	10,71	13,25	10.52	0,9779	14,81	18,24	14,47	8	19,06	23.34	18,52
0,9829	10,78	13,34	10,59	8	14,90	18,34	14.55	7	19,14	23,44	18,60
8	10,86	13,44	10.66	7	14.98	18,44	14.63	6	19,22	23,54	18,68
7	10.94	13,53	10,74	6	15,06	18,54	14,71	5	19,30	23,63	18,76
6	11,01	13,63	10.81	5	15.15	18,64	14,79	4	19,39	23,73	18,84
5	11.09	13.72	10,89	4	15.23	18,74	14,87	3	19.47	23,83	18,91
4	11.17	13,82	10.96	3	15.31	18.84	14.95	2	19,55	23,93	18.99
3	11.25	13.91	11,04	2	15.40	18,94	15,03	1	19,63	24,02	19,07
2	11.33	14,01	11.12	1	15,48	19,04	15,11	0	19,71	24,12	19,14
1	11.40	14,10	11,19	0	15.56	19.14	15,19	0,9719	19,79	24,22	19,22
0	11,48	14,20	11,27	0,9769	15,65	19,24	15,27	8	19,87	24,32	19,30
0,9819	11,56	14,29	11,34	8	15.73	19,34	15,35	7	19,95	24,41	19,37
8	11.64	14,39	11,42	7	15,81	19.44	15,43	6	20,04	24,51	19,45
7	11,72	14,48	11,49	6	15,90	19,55	15.51	5	20.12	24,60	19,53
6	11,80	14.58	11,57	5	15.98	19.65	15,59	4	20,20	24,70	19,60
5	11,88	14,68	11,65	4	16,06	19,75	15,67	3	20,28	24,80	19,68
4	11,96	14,77	11,72	3	16,15	19,85	15,75	2	20,36	24,89	19,76
3	12,04	14,87	11,80	2	16,23	19,95	15,83	1	20,44	24,99	19,83
2	12,12	14,97	11,88	1	16,32	20,05	15,91	0	20,52	25,08	19,91
1	12.20	15,07	11,96	0	16,40	20,15	15,99	0,9709	20.60	25,18	19,98
0	12.28	15,16	12,03	0.9759	16,48	20,25	16.07	8	20,68	25,27	20,06
0.9809	12,36	15.26	12,11	8	16,57	20,35	16,15	7	20,76	25,37	20,13

Spez. Gewicht $D\ \frac{15^0}{15^0}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\ \frac{15^0}{15^0}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\ \frac{15^0}{15^0}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm
0,9706	20,84	25,47	20,21	0,9655	24,73	30,06	23,86	0,9604	28,26	34,17	27,12
5	20,92	25,56	20,28	4	24,80	30,15	23,93	3	28,33	34,25	27,18
4	21,00	25,66	20,36	3	24,88	30,23	23,99	2	28,39	34,33	27,24
3	21,08	25,75	20,43	2	24,95	30,32	24,06	1	28,46	34,40	27,30
2	21,16	25,84	20,51	1	25,02	30,40	24,13	0	28,52	34,47	27,36
1	21,24	25,94	20,58	0	25,09	30,49	24,19	0,9599	28,59	34,55	27,42
0	21,32	26,03	20,66	0,9649	25,17	30,57	24,26	8	28,65	34,63	27,48
0,9699	21,40	26,15	20,73	8	25,24	30,66	24,33	7	28,72	34,70	27,54
8	21,47	26,22	20,81	7	25,31	30,74	24,39	6	28,78	34,78	27,60
7	21,55	26,31	20,88	6	25,38	30,82	24,46	5	28,85	34,85	27,66
6	21,63	26,41	20,96	5	25,45	30,91	24,53	4	28,91	34,93	27,72
5	21,71	26,50	21,03	4	25,52	30,99	24,59	3	28,98	35,00	27,78
4	21,79	26,59	21,10	3	25,59	31,07	24,66	2	29,04	35,08	27,84
3	21,87	26,69	21,18	2	25,66	31,16	24,73	1	29,11	35,15	27,89
2	21,94	26,78	21,25	1	25,74	31,24	24,79	0	29,17	35,22	27,95
1	22,02	26,87	21,32	0	25,81	31,32	24,85	0,9589	29,24	35,30	28,01
0	22,10	26,96	21,40	0,9639	25,88	31,41	24,92	8	29,30	35,37	28,07
0,9689	22,18	27,05	21,47	8	25,95	31,49	24,99	7	29,36	35,44	28,13
8	22,25	27,14	21,54	7	26,02	31,57	25,05	6	29,43	35,52	28,19
7	22,32	27,24	21,61	6	26,09	31,65	25,12	5	29,49	35,59	28,24
6	22,41	27,33	21,69	5	26,16	31,73	25,18	4	29,56	35,66	28,30
5	22,49	27,42	21,76	4	26,23	31,81	25,25	3	29,62	35,74	28,36
4	22,56	27,51	21,83	3	26,30	31,89	25,31	2	29,68	35,81	28,42
3	22,64	27,60	21,90	2	26,37	31,98	25,37	1	29,75	35,88	28,47
2	22,72	27,69	21,98	1	26,44	32,06	25,44	0	29,81	35,95	28,53
1	22,79	27,78	22,05	0	26,51	32,14	25,50	0,9579	29,87	36,03	28,59
0	22,87	27,87	22,12	0,9629	26,57	32,22	25,56	8	29,94	36,10	28,65
0,9679	22,95	27,96	22,19	8	26,64	32,30	25,63	7	30,00	36,17	28,70
8	23,02	28,05	22,26	7	26,71	32,38	25,69	6	30,06	36,24	28,76
7	23,10	28,14	22,33	6	26,78	32,46	25,76	5	30,12	36,31	28,82
6	23,17	28,23	22,40	5	26,85	32,54	25,82	4	30,18	36,38	28,87
5	23,25	28,32	22,47	4	26,92	32,62	25,88	3	30,25	36,46	28,93
4	23,32	28,41	22,54	3	26,99	32,70	25,95	2	30,31	36,53	28,99
3	23,40	28,50	22,61	2	27,05	32,78	26,01	1	30,37	36,60	29,04
2	23,47	28,59	22,68	1	27,12	32,85	26,07	0	30,43	36,67	29,10
1	23,55	28,67	22,75	0	27,19	32,93	26,13	0,9569	30,50	36,74	29,16
0	23,63	28,76	22,82	0,9619	27,26	33,01	26,20	8	30,56	36,81	29,21
0,9669	23,70	28,85	22,89	8	27,33	33,09	26,26	7	30,62	36,88	29,27
8	23,77	28,94	22,96	7	27,39	33,17	26,32	6	30,68	36,95	29,33
7	23,85	29,03	23,03	6	27,46	33,25	26,38	5	30,74	37,02	29,38
6	23,92	29,11	23,10	5	27,53	33,33	26,45	4	30,81	37,09	29,44
5	24,00	29,20	23,17	4	27,60	33,40	26,51	3	30,87	37,16	29,49
4	24,07	29,29	23,24	3	27,66	33,48	26,57	2	30,93	37,23	29,55
3	24,15	29,38	23,31	2	27,73	33,56	26,63	1	30,99	37,30	29,60
2	24,22	29,46	23,38	1	27,80	33,64	26,69	0	31,05	37,37	29,66
1	24,29	29,55	23,45	0	27,86	33,71	26,75	0,9559	31,11	37,44	29,71
0	24,37	29,64	23,52	0,9609	27,93	33,79	26,82	8	31,17	37,51	29,77
0,9659	24,44	29,72	23,59	8	28,00	33,87	26,88	7	31,23	37,58	29,82
8	24,51	29,81	23,65	7	28,06	33,94	26,94	6	31,29	37,65	29,88
7	24,59	29,89	23,72	6	28,13	34,02	27,00	5	31,36	37,72	29,93
6	24,66	29,98	23,79	5	28,19	34,10	27,06	4	31,42	37,79	29,99

Spez. Gewicht $D\ \frac{15^0}{15^0}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\ \frac{15^0}{15^0}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm	Spez. Gewicht $D\ \frac{15^0}{15^0}$	Gewichtsprozent Alkohol	Maßprozent Alkohol	Gramm Alkohol in 100 ccm
0,9553	31,48	37,86	30,04	0,9506	34,22	40,96	32,50	0,9450	37,28	44,35	35,20
2	31,54	37,93	30,10	5	34,28	41,02	32,55	40	37,80	44,93	35,66
1	31,60	38,00	30,15	4	34,33	41,08	32,60	30	38,33	45,50	36,11
0	31,66	38,06	30,21	3	34,39	41,15	32,65	20	38,84	46,07	36,56
0,9549	31,72	38,13	30,26	2	34,44	41,21	32,70	10	39,35	46,63	37,00
8	31,78	38,20	30,31	1	34,50	41,27	32,75	00	39,86	47,18	37,44
7	31,84	38,27	30,37	0	34,56	41,33	32,80	0,9390	40,37	47,72	37,87
6	31,90	38,34	30,42	0,9499	34,61	41,40	32,85	80	40,87	48,26	38,30
5	31,96	38,40	30,48	8	34,67	41,46	32,90	70	41,36	48,80	38,72
4	32,01	38,47	30,53	7	34,72	41,52	32,95	60	41,85	49,33	39,14
3	32,07	38,54	30,58	6	34,78	41,58	33,00	50	42,34	49,85	39,56
2	32,13	38,61	30,64	5	34,84	41,64	33,05	40	42,83	50,37	39,97
1	32,19	38,67	30,69	4	34,89	41,71	33,10	30	43,31	50,88	40,38
0	32,25	38,74	30,74	3	34,95	41,77	33,15	20	43,79	51,39	40,78
0,9539	32,31	38,81	30,80	2	35,00	41,83	33,20	10	44,27	51,89	41,18
8	32,37	38,88	30,85	1	35,06	41,89	33,25	00	44,75	52,39	41,58
7	32,43	38,94	30,90	0	35,11	41,95	33,30	0,9290	45,22	52,89	41,97
6	32,49	39,01	30,96	0,9489	35,17	42,02	33,34	80	45,69	53,39	42,37
5	32,55	39,07	31,01	8	35,22	42,08	33,39	70	46,16	53,88	42,76
4	32,61	39,14	31,06	7	35,28	42,14	33,44	60	46,63	54,36	43,14
3	32,67	39,21	31,11	6	35,33	42,20	33,49	50	47,09	54,84	43,52
2	32,72	39,27	31,17	5	35,39	42,26	33,54	40	47,55	55,32	43,90
1	32,78	39,34	31,22	4	35,44	42,32	33,59	30	48,01	55,80	44,28
0	32,84	39,40	31,27	3	35,50	42,39	33,64	20	48,47	56,27	44,65
0,9529	32,90	39,47	31,32	2	35,55	42,45	33,69	10	48,93	56,74	45,03
8	32,96	39,54	31,38	1	35,61	42,51	33,73	00	49,39	57,21	45,40
7	33,02	39,60	31,43	0	35,66	42,57	33,78	0,9190	49,84	57,67	45,76
6	33,07	39,67	31,48	0,9479	35,72	42,63	33,83	80	50,29	58,13	46,13
5	33,13	39,73	31,53	8	35,77	42,69	33,88	70	50,75	58,59	46,49
4	33,19	39,80	31,58	7	35,83	42,75	33,92	60	51,20	59,05	46,86
3	33,25	39,86	31,63	6	35,88	42,81	33,97	50	51,65	59,50	47,22
2	33,31	39,93	31,69	5	35,94	42,87	34,02	40	52,09	59,95	47,55
1	33,36	39,99	31,74	4	35,99	42,93	34,07	30	52,54	60,40	47,93
0	33,42	40,06	31,79	3	36,04	42,99	34,12	20	52,99	60,84	48,28
0,9519	33,48	40,12	31,84	2	36,10	43,05	34,16	10	53,43	61,29	48,64
8	33,54	40,19	31,89	1	36,15	43,11	34,21	00	53,88	61,73	48,99
7	33,59	40,25	31,94	0	36,21	43,17	34,26	0,9090	54,32	62,17	49,33
6	33,65	40,32	32,00	0,9469	36,26	43,23	34,31	80	54,76	62,61	49,68
5	33,71	40,38	32,05	8	36,32	43,29	34,35	70	55,20	63,04	50,03
4	33,76	40,44	32,10	7	36,37	43,35	34,40	60	55,65	63,47	50,37
3	33,82	40,51	32,15	6	36,42	43,41	34,45	50	56,09	63,91	50,71
2	33,88	40,57	32,20	5	36,48	43,47	34,50	40	56,52	64,34	51,06
1	33,94	40,64	32,25	4	36,53	43,53	34,54	30	56,96	64,76	51,39
0	33,99	40,70	32,30	3	36,58	43,59	34,59	20	57,40	65,19	51,73
0,9509	34,05	40,76	32,35	2	36,64	43,65	34,64	10	57,84	65,61	52,07
8	34,11	40,83	32,40	1	36,69	43,71	34,69	00	58,27	66,03	52,40
7	34,16	40,89	32,45	0	36,75	43,77	34,73				

Über die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen.

Von

Prof. Dr. **Tad. Estreicher** in Freiburg (Schweiz).

Mit 6 Textabbildungen.

Wenn auch die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen sich von der Kalorimetrie bei den der gewöhnlichen Temperatur näheren Wärmegraden im Prinzip nicht unterscheidet, so bildet sie doch, in Anbetracht der speziellen Versuchsbedingungen, ein besonderes und abgesondertes Gebiet der Kalorimetrie im weiteren Sinne des Wortes. Geschichtlich zeichnet sich dieses Gebiet noch dadurch aus, daß es erst relativ vor kurzem entstanden ist, denn noch vor etwa einem Vierteljahrhundert wäre es kaum möglich gewesen, die Grenzen der zum Abkühlen verwendeten Temperaturen über diejenigen, welche den ersten Forschern in dieser Richtung zu Gebote standen, auszudehnen.

Die Erweiterung dieser Grenzen ging, wie die Erweiterung der Kältetechnik im allgemeinen, parallel mit den Fortschritten der Gasverflüssigung. Solange noch — im 18. Jahrhundert — von der eigentlichen Gasverflüssigung keine Rede war, begnügten sich um das Jahr 1780 die beiden Pioniere der Kalorimetrie, Lavoisier und Laplace, mit der unteren Grenztemperatur 0°, und ihre Methode, die des Eiskalorimeters, war naturgemäß auf diese Temperatur angewiesen. Sowohl ihre Messungen, wie auch die ihrer Nachfolger in etwa den nächsten hundert Jahren, beziehen sich — bei niedrigeren Temperaturen — bloß auf die Bestimmung der spezifischen Wärmen; die Messungen der Verdampfungs- und Schmelzwärmen wurden erst später, und auch nicht in so ausgedehntem Maßstabe, ausgeführt.

Dementsprechend werden wir unsere Aufmerksamkeit zuerst der spezifischen, dann der Verdampfungs- und zuletzt der Schmelzwärme widmen.

I. Bestimmungen der spezifischen Wärme.

In den dreißiger Jahren des verflossenen Jahrhunderts können wir den ersten Schritt verzeichnen, welcher zur Herstellung eines Kühlungs-

mittels diente, das die bis dahin bekannten niedrigen Temperaturgrenzen (Kryohydrate verschiedener Salze) bedeutend überstieg. Es war das die Verflüssigung des Kohlendioxydes, welche Thilorier[1]) zum erstenmal in größerem Maßstabe vornahm. Dieser Körper, unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke eine poröse Masse bildend, liefert, mit Alkohol, Äther u. dgl. zu einer Paste angerührt, bekanntlich ein Kühlungsmittel, dessen Temperatur konstant ist und etwa $-78{,}3^0$ beträgt[2]).

Die Anwendung der Kohlendioxydpaste in der Kalorimetrie ließ auf sich nicht lange warten, denn bereits im Jahre 1849 fängt Regnault[3]) an, die spezifischen Wärmen mehrerer Elemente unter Zuhilfenahme eben dieses Kühlungsmittels zu bestimmen. So mißt er die spezifische Wärme des Kaliums zwischen -78^0 und $+10^0$ (0,16956), des Broms zwischen -75^0 und -20^0 (0,08432), des Bleis zwischen -75^0 und $+11^0$ (0,03065), des Phosphors zwischen -78^0 und $+10^0$ (0,1740), des Quecksilbers zwischen -78^0 und -40^0 (0,03192). Seine Resultate benutzte Regnault unter anderem auch zur Prüfung des Gesetzes von Dulong und Petit in einer Reihe von Abhandlungen aus der Zeit von 1840 bis 1862 und wies nach, daß das Gesetz für die meisten festen Elemente seine Gültigkeit im großen ganzen beibehält, mit Ausnahme des Siliziums, des Bors und des Kohlenstoffs, deren Atomwärmen zu niedrige Beträge aufweisen. Das Verhalten der genannten drei Elemente bildete dann den Gegenstand weiterer Experimentaluntersuchungen seitens de la Rive und Marcet[4]), Kopp[5]), Wüllner und Bettendorf[6]); diese Untersuchungen führten jedoch nicht zu übereinstimmenden Zahlenresultaten.

Nun bemerkte H. F. Weber, welcher etwa ein Vierteljahrhundert nach Regnault diese Frage in Angriff nahm[7]) und die Resultate der erwähnten Forscher kritisch zusammenstellte, daß die Versuchsbedingungen nicht in allen Fällen identisch waren, und daß die zahlenmäßigen Abweichungen der Atomwärme vom normalen Betrage von ungefähr 6 im allgemeinen parallel der Versuchstemperatur verlaufen; je niedriger die Summe der Grenztemperaturen, zwischen welchen die

[1]) Ann. Chim. Phys. (2) **60**, 432 (1834).

[2]) Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchungen der Gase, S. 278. Braunschweig 1905.

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **26**, 261 (1849) und folgende Bände.

[4]) Ann. Chim. Phys. (2) **75**, 242 (1840) und (3) **2**, 121 (1841).

[5]) Lieb. Ann., III. Suppl.-Bd., 1—127 und 289—343 (1864—1865).

[6]) Pogg. Ann. **133**, 293 (1898).

[7]) Pogg. Ann. **154**, 367 u. 553 (1875).

spezifische Wärme bestimmt wurde, desto niedriger ist die Atomwärme, und umgekehrt. Dieser Umstand bewog ihn, die spezifische Wärme des Kohlenstoffs, des Siliziums und des Bors über ausgedehnte Temperaturstrecken zu verfolgen und zu messen, wobei er sich der Siedetemperatur des festen Kohlendioxyds als der niedrigsten ihm zugänglichen Temperatur bediente; er bestimmte sie mittels eines Luftthermometers zu — 79,5°. Bei diesen Untersuchungen kam das Eiskalorimeter von Bunsen zur Anwendung. Die Schlußfolgerungen, die Weber seinen Meßresultaten entnahm, daß nämlich die spezifische Wärme von der Temperatur abhängig ist und mit ihrer Erhöhung sich vergrößert, und daß speziell die spezifische Wärme der drei genannten Elemente bei entsprechend gewählter hoher Temperatur sich dem normalen Betrage nähert, sind allgemein bekannt, und sie brauchen hier nicht ausführlicher erörtert zu werden, um so mehr, als sie mit der Kalorimetrie der niedrigsten Temperaturen nicht direkt verknüpft sind.

Noch mehrere Jahre nach den Arbeiten Webers bleibt das Kohlendioxyd das wichtigste Kühlungsmittel in der Kalorimetrie der tiefen Temperaturen; man kann hier die Arbeiten von Pebal und Jahn[1]) über die spezifische Wärme des Antimons, und von Schüz[2]) über die spezifische Wärme der leichtflüssigen Metalle, Legierungen und Amalgame anführen.

In dieselbe Zeit, wie die besprochenen Untersuchungen, fällt auch das entscheidende Moment für die Entwicklung der Gasverflüssigung, nämlich die Verflüssigung sämtlicher damals bekannten „vollkommenen" Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs, und die Ausarbeitung der diesbezüglichen Experimentaltechnik, in welcher das flüssige Äthylen eine bedeutende Rolle spielte. Man muß berücksichtigen, daß zu jener Zeit der Sauerstoff, welcher in der Regel als Kühlungsmittel verwendet wurde, mit dem man leicht bis — 210° heruntersteigen konnte, nach dem sogenannten „Kaskadenverfahren" verflüssigt wurde; d. i. man erreichte eine stufenweise Temperaturerniedrigung durch Abkühlung von Kohlendioxyd mittels Eis-Salz-Mischung, von Äthylen mittels Kohlendioxyds, und schließlich von Sauerstoff mittels Äthylens. Es ist einleuchtend, daß die auf so umständlichem Wege erhaltene Flüssigkeit eine sehr kostspielige und kostbare Substanz war, die bloß in geringen Quantitäten (je etwa 100 bis höchstens 200 ccm auf einen Versuch) in drei oder vier Laboratorien dargestellt werden konnte; es war also kaum tunlich, sie für kalorimetrische Zwecke zu verwenden, da man dabei auf einmal

[1]) Wied. Ann. **27**, 584 (1886).
[2]) Wied. Ann. **46**, 177 (1892).

beträchtliche Mengen des Kühlbades zur Verfügung haben mußte. Aus diesen Gründen hat man also nicht sogleich die mittels flüssiger „permanenter" Gase erreichbaren Temperaturen für die uns hier beschäftigenden Zwecke verwendet; der erste Schritt in der Richtung der Erweiterung der kalorimetrischen Temperaturen nach unten wurde von Ignaz Zakrzewski[1]) gemacht, welcher sich bei seinen Messungen der Atomwärme mehrerer Elemente des flüssigen Äthylens bediente.

Das Äthylen siedete unter gewöhnlichem atmosphärischen Druck und besaß eine Temperatur von etwa -103^0, was eine Verschiebung der kalorimetrischen Versuchsgrenzen um etwa 25^0 nach unten bedeutet, im Vergleich mit den Arbeiten der Vorgänger. Zakrzewski bestimmte die mittlere spezifische Wärme von neun Elementen, in den Grenzen von $+100^0$ bis 0^0 und von 0^0 bis -100^0, wobei immer eine Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur, zuweilen eine recht beträchtliche, konstatiert werden konnte. Zur Untersuchung gelangten die Elemente: Platin, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel, Eisen, Kohlenstoff (als Graphit), Aluminium und Wasserstoff (im „Palladiumwasserstoff"). Die Messungen wurden mit Hilfe eines Bunsenschen Eiskalorimeters ausgeführt, in dessen seitlicher Kapillare die Verschiebung eines Luftbläschens, welches den Quecksilberfaden unterbrach, mittels eines Mikroskops beobachtet wurde. Der Druck, welcher auf dem Eise lastete, konnte mit Hilfe eines Manometers, das diesem Zwecke entsprechend eingerichtet war, nach Belieben variiert werden. Die Temperatur von $+100^0$ wurde mittels eines Wasserdampfstromes erzielt und mit Hilfe eines Quecksilberthermometers gemessen; die Temperatur des flüssigen Äthylens wurde mittels eines Schwefelkohlenstoffthermometers bestimmt. In allen Fällen wurde eine, zuweilen sehr beträchtliche, Abnahme der spezifischen Wärme (minimal: 2.91 % bei Silber, maximal[2]): 30,81 % bei Kohlenstoff) festgestellt.

Da die Arbeit von Zakrzewski wenig bekannt ist und in der Literatur nur selten zitiert wird (sie fehlt unter anderem auch in der recht lückenhaften historischen Übersicht, welche der Abhandlung von T. W. Richards und F. G. Jackson[3]) vorausgeschickt ist), so lasse ich hier eine Tabelle seiner Resultate folgen.

---

[1]) Rozprawy d. Krakauer Akad., Math.-naturw. Kl. **23**, 327 (1891); Bull. Internat., Acad. Cracovie 1891, S. 146.

[2]) Abgesehen von der Änderung beim Wasserstoff, welche unsicher zu sein scheint.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 414 (1910).

Temperaturgrenzen	Pt	Ag	Pd	Cu	Ni
	Spezifische Wärme				
+ 100° und 0°	0,03179	0,05561	0,05726	0,09217	0,10738
0° und — 100°	0,03035	0,05399	0,05355	0,08514	0,09470
Totale Änderung	— 0,00144	— 0,00162	— 0,00371	— 0,00703	— 0,01268
Änderung in Prozenten . .	4,53	2,91	6,98	7,63	11,81
Abnahme der Atomwärme .	0,280	0,173	0,393	0,443	0,735

Temperaturgrenzen	Fe	C	Al	H^I	H^{II}
	Spezifische Wärme				
+ 100° und 0°	0,11091	0,19775	0,21285	4,329	4,175
0° und — 100°	0,09499	0,13682	0,19079	3,73	2,83
Totale Änderung	— 0,01592	— 0,06093	— 0,02206	— 0,60	— 1,34
Änderung in Prozenten . .	14,35	30,81	10,36	16,09	47,3
Abnahme der Atomwärme .	0,892	0,731	0,596	— 0,60	— 1,34

Der Wasserstoff wurde als feste, auf elektrolytischem Wege dargestellte Lösung im Palladium der Messung unterzogen; da zu jener Zeit diese Lösung als eine Legierung von der chemischen Formel Pd_2H angesehen wurde[1]), welche Zusammensetzung jedoch nur selten und zufälligerweise genau erreicht werden konnte, so benutzte Zakrzewski zwei Präparate; das eine (H^I) enthielt weniger, das andere (H^{II}) mehr Wasserstoff, als der Formel Pd_2H entspricht. Bedenkt man jedoch, daß der Prozentgehalt an Wasserstoff unter Annahme der obigen Formel nicht einmal 0,5 % beträgt, und die spezifische Wärme aus der Differenz zwischen der Wärme des reinen und des wasserstoffhaltigen Palladiums abgeleitet wird, so darf man die angeführten Werte nur mit großer Vorsicht annehmen.

Bald darauf, im Jahre 1895, führte in demselben Laboratorium wie der eben besprochene Autor der vor kurzem verstorbene Witkowski[2]) eine wichtige und in ihrer Art einzig dastehende Untersuchung über die thermodynamischen Eigenschaften der Luft aus. In derselben bestimmte er unter anderem auch die spezifische Wärme der unter dem Drucke einer Atmosphäre stehenden Luft in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Versuche stellte er in einem Wasserkalorimeter in den Grenzen zwischen — 170° und + 98° an. Sie wurden auf die Weise ausgeführt, daß zuerst die Luft in kleinen Stahl- oder Kupferbomben von 136—220 ccm Fassungsraum auf 80—100 Atmosphären

[1]) Trost und Hautefeuille, Pogg. Ann. (6) **153**, 144 (1874).

[2]) Rozprawy d. Krakauer Akad., Math.-naturw. Kl. **32**, 128 (1896); Philos. Mag. (5) **42**, 1 (1896).

Druck komprimiert wurde; durch Aufdrehen eines Schraubenventils konnte diese Luft unter gewöhnlichem Drucke in einen Kühler hineingelangen, welcher aus einer Kupferspirale bestand, die entweder in ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther oder in flüssiges Äthylen oder schließlich in flüssigen Sauerstoff tauchte. Die Temperatur des den Kühler verlassenden Gasstromes wurde mittels eines Wasserstoffthermometers und eines Nickel-Kupfer-Thermoelements gemessen. Unmittelbar aus dem Kühler tritt das Gas in ein System von Silberröhren ein, welches mit Silberflittern dicht angefüllt ist, und in die Kalorimeterflüssigkeit taucht. Der Gasstrom nimmt hier Wärme auf, was durch die Silberflitter wesentlich erleichtert und beschleunigt wird; aus dem Kalorimetergefäß tritt er dann unmittelbar in die Atmosphäre aus. Die Druckbombe wurde vor und nach dem Versuche gewogen und die Differenz ergab die bei einem Versuche verwendete Luftmenge; dieselbe betrug im Mittel je 40 g.

Analoge Versuche führte bereits Regnault[1]) bei höheren Temperaturen (+ 200° bis — 31°) aus, und fand keine deutliche Änderung der spezifischen Wärme der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur und von dem konstant gehaltenen Drucke. Die erste Hälfte dieses Resultates wurde auch von Witkowski bestätigt; er erhielt Zahlen, welche von denen Regnaults nicht wesentlich abweichen: Regnault fand die Zahl 0,23741 (im Mittel), während Witkowski die Zahlen:

zwischen	+ 98°	und	+ 20°	. .	0,2372
„	— 77°	„	+ 16°	. .	0,2374
„	— 101°	„	+ 17°	. .	0,2372
„	— 170°	„	+ 18°	. .	0,2427

findet.

Nur diese letzte Zahl, welche sich auf die niedrigsten Temperaturen bezieht, weicht von den übrigen um etwa 2 % ab, was aber Witkowski nicht unmittelbar dem Einfluß der niedrigen Temperatur als solcher zuschreibt, sondern dem Umstand, daß es nötig war, um den Luftstrom durch die mit dünnen Silberblechschnitzeln dicht bepackten Silberröhren durchzutreiben, einen recht hohen Überdruck anzuwenden, welcher etwa 48 cm Quecksilbersäule betrug. Da nun, wie es sich im Laufe der weiteren Untersuchung zeigte, die spezifische Wärme der Gase bei niedrigen Temperaturen für Druckänderung äußerst empfindlich ist, so erscheint es wahrscheinlich, daß jene Abweichung durch den Überdruck zu erklären ist. Nach Witkowski muß man also die spezifische

[1]) Relation des expériences, t. II, pp. 41—110 und 206—224. Paris 1862.

Wärme der Luft unter konstantem Drucke als — innerhalb der Versuchsfehler — unabhängig von der Temperatur ansehen.

Inzwischen macht die Technik der Gasverflüssigung einen mächtigen Schritt vorwärts, indem in demselben Jahre 1895 gleichzeitig H a m p s o n und L i n d e das Gegenstromverfahren angeben, welches auf leichte Weise beliebig große Mengen flüssige Luft darzustellen erlaubt; um diese Zeit fängt man auch an, allgemeiner die Vakuumgefäße zum Zwecke der Handhabung verflüssigter Gase zu verwenden, was eine bedeutende experimentelle Erleichterung und Vereinfachung zur Folge hatte. Diese Evolution der Technik blieb auch nicht ohne Einfluß auf die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen, und zwar nicht nur in der Richtung der Vermehrung der Zahl der kalorimetrischen Arbeiten, sondern sie wirkte auch dahin, daß man, ohne sich mit den früher angewendeten Methoden des Wasser- und des Eiskalorimeters zu begnügen, noch andere Verfahren ausarbeitete, die demselben Zwecke dienen sollten.

Das chronologisch erste beruht auf der Verwendung eines bereits im Jahre 1895 von D e w a r vorgeschlagenen und in den wenig zugänglichen Proceedings of the Royal Institution sowie in den Chemical News[1]) beschriebenen Kalorimeters, welches mit flüssigem Sauerstoff oder mit flüssiger Luft gefüllt war.

Es bestand in einem kleinen Vakuumkolben, in dessen Hals eine längere Glasröhre mittels eines Kautschukstopfens befestigt war. Diese Röhre besaß oben eine Abzweigung, welche erlaubte, das Gefäß mit einem Manometer, einem Gasometer oder mit einer Saugpumpe zu verbinden; außerdem steckte im oberen Ende der Glasröhre ein Tropftrichter, aus welchem Quecksilber in das Innere des Apparates hineingelassen werden konnte. Dieses Vakuumgefäß befand sich in einem anderen, größeren, und beide wurden, zum Zwecke der Ausführung eines Versuches, mit flüssigem Sauerstoff oder mit älterer flüssiger Luft beschickt, welche, im Gegensatz zu frisch dargestellter, wesentlich aus Sauerstoff mit geringem Stickstoffgehalt besteht. Eine Messung wurde von D e w a r folgendermaßen ausgeführt:

Nachdem der Apparat zusammengestellt worden war, wurde der Druck in beiden Vakuumgefäßen auf etwa 12 mm erniedrigt, wodurch die Temperatur bis auf ungefähr — 210° sank. Nun wurde vorsichtig der Hahn des Tropftrichters aufgemacht und etwas Quecksilber in den flüssigen Sauerstoff hineingelassen, wodurch dieser sich erwärmte, was man am Steigen des Druckes im Manometer beobachten konnte. Erreichte

[1]) Chem. News **71**, 194 (1895).

der Manometerdruck beinahe den atmosphärischen, so wurde der Quecksilberzufluß unterbrochen und der Druck genau gemessen, woraus dann die Temperatur, bis zu welcher sich der Sauerstoff erwärmt hatte, abgeleitet wurde. War nun die Menge der Flüssigkeit bekannt (z. B. mit Hilfe einer an der Innenwand des Vakuumgefäßes angebrachten Skala), sowie die zugesetzte Quecksilbermenge, so war es möglich, auf Grund der Kenntnis der spezifischen Wärme des Quecksilbers, die zugeführte Wärmemenge und daraus die spezifische Wärme des Sauerstoffs zwischen der Anfangs- und der Endtemperatur zu berechnen. Diese betrug 0,39 auf der Strecke — 198° bis — 182°.

Die Anwendung dieses Apparates zur Bestimmung der Verdampfungswärme werden wir später kennen lernen; jetzt wollen wir die Nachteile und die Fehlerquellen des Verfahrens näher betrachten.

Der erwärmende Körper fällt von einer Höhe von etwa zwanzig oder mehr Zentimetern und verursacht durch seinen Fall ein Zerspritzen der Flüssigkeit aus zwei Gründen: erstens rein mechanisch durch seinen Fall, zweitens durch energisches Aufkochen der Flüssigkeit, welche den im Vergleich mit ihr sehr heißen Körper berührt. Die verspritzten Tropfen sowie die aufwallende Flüssigkeit kommen mit den oberen, wärmeren Teilen des Kolbenhalses in Berührung und verdampfen sofort, wodurch ein größeres Gasvolumen gebildet wird; dieses wirkt in der Richtung der Verkleinerung der spezifischen Wärme des Sauerstoffs. Daß dennoch die von Dewar erhaltene Zahl nicht übermäßig (um 12½ %) von dem mittleren Werte abweicht, welcher auf einem bedeutend genaueren Wege von Alt[1]) ermittelt worden ist, hat seinen Grund wohl darin, daß solche Messungen überhaupt schwer sind, und daß sogar bei Alt die Unterschiede zwischen einzelnen Bestimmungen zuweilen 20 % übersteigen; jenen Unterschied von 12½ % darf man also als eine zufällige Übereinstimmung ansehen. Wir werden noch sehen, daß die auf analogem Wege von Dewar bestimmte Verdampfungswärme des Sauerstoffs um 60 % von dem wahrscheinlichsten Wert abweicht. Außerdem führt Dewar in die Rechnung die spezifische Wärme des Quecksilbers zwischen der Zimmertemperatur und — 200° ein, ohne anzugeben, ob und auf welche Weise er sie bestimmt oder berechnet hat, sowie ohne zu sagen, ob er vielleicht zur Berechnung sich der spezifischen Wärme für gewöhnliche Temperaturen bediente; in diesem Falle würde der begangene Fehler umgekehrt die spezifische Wärme des Sauerstoffs

[1]) Im Mittel 0,347; Alt, Inaug.-Diss. München 1903, S. 46. Ann. d. Phys. 13, 1027 (1904).

scheinbar vergrößern, was mit der Zahl von Dewar (0,39 im Gegensatz zu 0,347 von Alt) im Einklang stehen würde.

Einige Jahre darauf[1]) hält Dewar einen Vortrag (Bakerian Lecture) in der Royal Society, welcher nicht ausführlich veröffentlicht worden ist, sondern nur im Auszug in den Proceedings jener Gesellschaft; in diesem Auszug gibt er Resultate von Bestimmungen der spezifischen Wärme des flüssigen Wasserstoffs und Stickstoffs an.

Die Bestimmungsmethode ist nicht näher angegeben, sie ist aber zweifellos ungenau. Dewar berechnet die Verdampfungswärme des Wasserstoffs, wie es scheint, nach der Clapeyronschen Formel, was er nicht direkt sagt, sowie die „latente Wärme des festen Wasserstoffs", worunter er offenbar die Schmelzwärme versteht. Diese Zahlen betragen „gegen 200 Einheiten" und „nicht mehr als 16 Einheiten, aber vielleicht weniger". Die erste dieser Ausgaben benutzt er, um die spezifische Wärme des Wasserstoffs zu ermitteln, und zwar so, daß er den Druck über dem siedenden Wasserstoff so lange erniedrigt, bis er zu erstarren beginnt. Kennt man die Menge der Flüssigkeit am Anfang des Versuches und im Momente des Erstarrens, was etwa durch Kalibrierung des Gefäßes ermittelt werden kann, so läßt sich die Menge der Flüssigkeit bestimmen, welche verdampfen muß, um die Temperatur des rückständigen Wasserstoffs von — 252.5° auf — 259° zu erniedrigen; diese verdampfende Menge beträgt 15 %. Auf Grund dieser Zahl sowie der Kenntnis der Verdampfungswärme berechnet er die mittlere spezifische Wärme des Wasserstoffs in jenen Grenzen zu 6, woraus er schließt, daß der flüssige Wasserstoff die höchste bekannte spezifische Wärme besitzt und mit seiner Atomwärme von 6 Kalorien dem Gesetze von Dulong und Petit gehorcht.

Man muß hierzu folgendes bemerken: das Gesetz von Dulong und Petit bezieht sich auf feste Elemente, nicht aber auf flüssige, bei welchen also die Atomwärme gar nicht 6 kal. zu betragen braucht. Des weiteren bezieht sich jene Verdampfungswärme jedenfalls auf eine ziemlich genau bestimmte Temperatur, denn sie ist ja nicht konstant, sondern sie nimmt ab mit steigender Temperatur. Die Änderung der Temperatur des Wasserstoffs von — 252,5° bis — 259° würde bei Wasser ungefähr der Temperaturänderung von + 100° bis + 11°, bei Sauerstoff von — 182,5° bis — 211,5° entsprechen; unter diesen Bedingungen würden die respektiven Verdampfungswärmen von 536 auf 600 kal. bzw. von 52 auf 65 kal. steigen; diese letzteren Zahlen sind der

[1]) Proc. Roy. Soc. **68**, 361 (1901); Chem. News **84**, 49 (1901).

oben zitierten Abhandlung von Alt entnommen. Auch der Wasserstoff muß in ähnlichem Grade seine Verdampfungswärme ändern; es ist also unzulässig, jene nur sehr hypothetische Zahl 200 kal. als Basis für eine solche Berechnung zu gebrauchen, wie es seitens Dewar geschehen ist.

Daß aber durch Zufall auch ein gutes Resultat erreicht werden kann, davon zeugt der Umstand, daß Dewar auf ähnliche Weise auch die spezifische Wärme des Stickstoffs bestimmt und dabei die Zahl 0,43 erhalten hat. Wir wissen nicht, wie er sie berechnet hat, wir wissen nicht einmal, woher und auf welche Weise er die Verdampfungswärme des Stickstoffs bestimmt und wie viel sie betragen soll; doch stimmt jene Zahl, und zwar genau, damit überein, was Alt als den Mittelwert von fünf untereinander recht verschiedenen Bestimmungen findet. Anderseits wissen wir, daß jene erste Zahl, auf welche die ganze Berechnung von Dewar basiert ist, d. i. 200 kal. als die Verdampfungswärme des Wasserstoffs, ganz unrichtig ist und sowohl die späteren Zahlen von Dewar selbst wie auch die neuesten von Keesom beinahe um das Doppelte übertrifft. Das Zutreffen der Zahl für Stickstoffe, welche auf ganz analoge Weise ermittelt worden ist, muß also ein reiner Zufall sein.

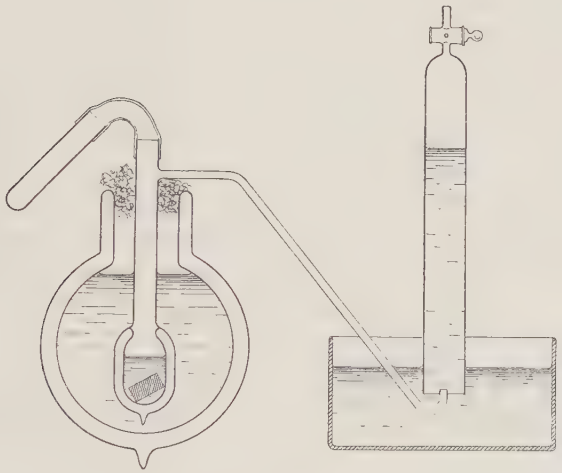
Dewar benutzte noch bei einigen Gelegenheiten sein Kalorimeter mit flüssiger Luft. Im Jahre 1904[1]) wendet er es an, um die Wärme zu messen, welche entbunden wird, wenn Gase in frisch ausgeglühter Holzkohle (Kokosnußkohle) sich kondensieren; in demselben Jahre führt er gemeinsam mit P. Curie eine Untersuchung aus, um die von Radium in Gestalt von Radiumbromid entwickelte Wärme zu bestimmen[2]). Zu diesem letzteren Zwecke wurde ein Kalorimeter verwendet, welches einfach aus einem Vakuumgefäß bestand, welches mit dem verflüssigten Gase gefüllt war; es wurden die Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Äthylen angewendet. Dieses Gefäß wurde in einem anderen, geräumigeren, untergebracht, welches dasselbe Kühlungsmittel enthielt. Das innere Gefäß war oben mittels eines Stopfens verschlossen, durch welchen eine Gasableitungsröhre ging; die entweichende Gasmenge konnte volumetrisch gemessen werden. Da die äußere Temperatur gleich ist derjenigen im Inneren des Kalorimeters, so wird vor Beginn des Meßversuches kein oder praktisch kein Gas entwickelt. Die Messung wurde so ausgeführt, daß in das Kalorimeter ein zugeschmolzenes Röhrchen mit 0,42 g Radiumbromid hineingebracht und das entwickelte Gas-

[1]) Proc. Roy. Soc. **74**, 122 (1904).

[2]) Proc. Roy. Instit. 1904; auch Mme. Curie, Traité de Radioactivité, t. II, p. 273. Paris 1910.

volumen gemessen wurde; darauf wurde ein gewogenes Stück Blei von bekannter Temperatur auf gleiche Weise untersucht, und die entwickelten Gasmengen wurden miteinander verglichen. Nun soll das Blei eine spezifische Wärme besitzen, welche sich mit der Temperatur nur wenig ändert, und die Änderung soll linear verlaufen; eine Annahme, die durch Nernsts Messungen nicht bestätigt worden ist (s. u.). Die Versuchsergebnisse zeugen nochmals davon, daß dieses Verfahren keine genauen Resultate liefert, denn in flüssigem Sauerstoff wurden 93 kal. pro Stunde und Gramm Radium entwickelt, gegen 129 kal. im flüssigen Wasser-

Fig. 1.



stoff. Frau Curie gibt keine Resultate an für flüssigen Stickstoff und flüssiges Äthylen; dagegen beträgt diese Zahl für ein Eiskalorimeter[1]) 98 kal., was mit der Zahl für flüssigen Sauerstoff recht gut übereinstimmt.

Schließlich veröffentlichte Dewar im Jahre 1905[2]) einen etwas ausführlicheren Aufsatz über das Wasserstoff- und Luftkalorimeter, ohne die Konstruktion, welche in der Abhandlung über die Absorption der Gase in Kokosnußkohle beschrieben worden ist, zu ändern. Der einzige Unterschied besteht darin, daß er, statt eine Röhre mit Holzkohle einzuführen, den oberen Teil des Kalorimeterhalses mit einem Reagenzglas mittels eines weiteren Kautschukschlauches verbindet (Fig. 1). Auf diese Weise ist es möglich geworden, den untersuchten Körper, nach Unterbringung im Reagenzglase, mittels flüssiger Luft, festen Kohlen-

[1]) Curie et Laborde, an derselben Stelle.

[2]) Proc. Roy. Soc. **76**, 325 (1905).

dioxyds usw. auf die gewünschte Temperatur vorzukühlen, und dann durch Umkippen der Eprouvette in das Kalorimeter hineinzuwerfen, ohne das letztere aufmachen zu müssen. Mit Hilfe dieses Apparates bestimmte Dewar die spezifischen Wärmen des Diamants, des Graphits und des Eises zwischen den Temperaturgrenzen: $+18^0$ bis -78^0, -78^0 bis -188^0 und -188^0 bis $-252{,}5^0$, indem er immer die durch den untersuchten Körper entwickelte Gasmenge mit der durch ein Bleistück entwickelten verglich, und sich immer auf die Annahme stützte, daß die spezifische Wärme dieses Metalls sich mit der Temperatur linear ändert, sogar bis zum Siedepunkte des Wasserstoffs. Diese Annahme, die von Haus aus recht fraglich zu sein schien, hat sich durch Messungen von Nernst[1]) als ganz unbegründet erwiesen; es folgt aus diesen, daß die spezifische Wärme des Bleis, welche nur langsam bis etwa -200^0 sich verändert, von dieser Temperatur an rapid abnimmt und Werte annimmt, welche die Hälfte oder sogar ein Drittel der spezifischen Wärme bei gewöhnlicher Temperatur betragen: die Atomwärme bei $0^0 = 6{,}31$, bei $-100^0 = 6{,}05$, bei $-200^0 = 5{,}53$, bei $-240^0 = 4{,}08$, bei $-250^0 = 2{,}96$, schließlich bei $-260^0 = 1{,}19$. Daraus erhellt, daß die numerischen Resultate Dewars gar keinen direkten Wert haben, und daß sie sämtlich unter Berücksichtigung der Nernstschen Zahlen umgerechnet werden müßten.

Auf ähnliche Weise bestimmte Dewar noch die spezifische Wärme mehrerer anderer Stoffe, zuweilen von unbestimmtem chemischem Charakter (wie z. B. Neusilber, Messing, Paraffin, ein thoriumhaltiges Mineral aus Zeylon), wobei er bis zu der Temperatur -188^0 hinunterstieg, sowie die spezifische Wärme des festen Kohlendioxyds, Ammoniaks und Schwefeldioxyds; Einzelheiten über diese Messungen, die speziell in den letzten drei Fällen sehr interessant sein würden, gibt er leider nicht an. Von der Bestimmung der Verdampfungswärme des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs nach derselben Methode wird weiter unten die Rede sein.

Man muß jedenfalls zugeben, daß das besprochene Verfahren den Vorteil besitzt, daß eine Messung weder umständlich noch zeitraubend ist; es schien also, daß es sich lohnen würde, sie durch sorgfältige Ausarbeitung und Vervollkommnung sowie durch Anwendung aller denkbaren Vorsichtsmaßregeln zu einer Präzisionsmethode zu gestalten. Eine Arbeit in dieser Richtung unternahm Barschall[2]), welcher in Habers Laboratorium in Karlsruhe diesem Kalorimeter eine andere Form gab,

[1]) Ann. d. Phys. **36**, 432 (1911).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 341 (1911).

in der er vor allem danach strebte, daß man die Anfangstemperatur des untersuchten Körpers genauest zu bestimmen und ihn auf eine solche Weise in das Kalorimeter einzuführen vermöge, daß er auf seinem Wege nie eine Strecke passiere, deren Temperatur außerhalb des Versuchstemperaturgebietes liegt; des weiteren sollte es möglich sein, in das Kalorimeter eine möglichst große Masse der Substanz einzuführen, ohne daß die Flüssigkeit zu heftig aufwalle.

Dieses wurde auf solche Weise erreicht, daß der Raum, in welchem der untersuchte Körper auf die „Anfangstemperatur" abgekühlt werden sollte — und es war dies hier die Temperatur der Äther-Kohlendioxyd-Paste — die direkte axiale Verlängerung des Kalorimeterhalses bildete. Dieser letztere bestand, wie bei D e w a r, aus zwei ineinander befindlichen Vakuumgefäßen, von welchen das innere das eigentliche Kalorimeter bildete. Um die Folgen der Überhitzung bzw. der Siedeverzüge (welche nebenbei gesagt notwendigerweise Fehler bei den Bestimmungen von D e w a r verursachten) zu vermeiden, leitete er mit Hilfe einer bis an den Boden des Kalorimeters reichenden dünnen Stahlkapillare von 0,7 mm lichter Weite einen schwachen Strom trockenen Sauerstoff. Eine angeschmolzene Seitenröhre leitete wie gewöhnlich das verdampfende Gas in den Meßapparat; dieser bestand aus einer Buntebürette von 1 Liter Fassungsraum, welche sich in einem Wassermantel befand, um Temperaturschwankungen vorzubeugen.

Die obere Verlängerung des Halses bildete, wie erwähnt, der Vorkühlungsraum; in diesem befand sich eine Fallvorrichtung, welche es erlaubte, vier kleine Portionen des zu untersuchenden Körpers statt einer großen in das Kalorimetergefäß automatisch nacheinander hineinzuwerfen. Diese Vorrichtung bestand im wesentlichen aus zwei übereinanderliegenden kreisförmigen Messingscheiben, von denen die untere ein, die obere vier Löcher besaß. Die obere war um eine durch beide Scheiben gehende Achse drehbar, während die untere unbeweglich war. In ein jedes der vier Löcher wurde eine Pastille aus der zu untersuchenden Substanz hineingelegt, und beim Drehen der oberen Scheibe kamen der Reihe nach die Pastillen über das Loch der unteren und fielen in das Kalorimeter hinein. Da der Apparat gasdicht verschlossen werden mußte, so wurde die Drehung mittels einer elektromagnetischen Vorrichtung ausgeführt, durch welche in Abständen von je einer halben Minute der oberhalb des Vorkühlungsraumes an die Achse befestigte Anker angezogen und die Scheibe um einen gewissen Winkel gedreht wurde. Auf diese Weise fiel die Pastille aus dem Kühlungsraum direkt in den Kalorimeterraum, ohne auf dem Wege eine Strecke passieren zu müssen, welche

die Zimmertemperatur besitzt, wie es bei Dewar der Fall war; denn der ganze beschriebene Apparat befand sich in einem großen Vakuumgefäß, das mit der Kohlendioxyd-Äther-Paste gefüllt war. Die Anfangstemperatur wurde mittels eines Eisenkonstantanelementes bestimmt, welches mit Hilfe eines Luftthermometers geeicht war; die Endtemperatur wurde aus dem Dampfdrucke des flüssigen Sauerstoffs abgeleitet, wobei wegen des Gehaltes an Stickstoff im käuflichen Sauerstoff die Tabellen von Baly[1]) benutzt wurden, welche es ermöglichen, eine entsprechende Korrektion anzubringen[2]).

Da man die Messung auf die Menge des verdampften Sauerstoffs bezog, so war auch in diesem Falle das Verfahren auf die Kenntnis einer anderen kalorimetrischen Größe basiert, nämlich der Verdampfungswärme des Sauerstoffs. Diese Konstante wurde auf Grund der weiter unten zu besprechenden Untersuchung desselben Verfassers zu 51,3 kal. angenommen. Wenn man bedenkt, daß diese Zahl nicht mit sehr großer Genauigkeit bekannt ist, denn einzelne Bestimmungen verschiedener Autoren differieren oft um mehrere Prozente voneinander, und auch der wahrscheinlichste Wert, der von Alt, um beinahe 1% kleiner ist als der von Barschall gefundene, so muß man darin eine nicht zu verkennende Fehlerquelle erblicken.

Mit Hilfe dieses Apparates maß Barschall in den Grenzen von etwa -190^0 bis -80^0 die spezifischen Wärmen von Blei, Silber, Kadmium, Schwefel, Quecksilber, Brom, sowie von Quecksilberjodid und Bleijodid und -bromid. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien stimmen untereinander genügend überein, doch die Anzahl der Messungen ist zu gering, um definitiv die Genauigkeit der Methode beurteilen zu können; um so mehr, als gewisse Resultate von den Zahlen anderer Autoren recht stark abweichen, wie es z. B. bei Brom der Fall ist, dessen spezifische Wärme zwischen -80^0 und -190^0 einerseits Estreicher und Staniewski, anderseits Koref übereinstimmend zu 0,0702 bzw. 0,07045 kal. gefunden haben, während Barschall 0,073 angibt, also beinahe um 4% mehr.

Während nun Barschall die Verdampfungsmethode in der Richtung der größtmöglichen Präzision vervollkommnen wollte, ungeachtet der größeren Komplizierung, bemühten sich Nordmeyer[3]) und

[1]) Phil. Mag. (5) **49**, 517 (1900).

[2]) Vgl. allerdings darüber: Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 268. Braunschweig 1905.

[3]) Forch u. Nordmeyer, Ann. d. Phys. **20**, 423 (1906); Nordmeyer u. Bernoulli, Ber. d. Deutschen physik. Ges. **5**, 175 (1907); Nordmeyer, ebenda **6**, 202 (1908).

seine Mitarbeiter Forch und Bernoulli dieselbe möglichst zu vereinfachen, auf große Präzision zugunsten der Einfachheit und Geschwindigkeit verzichtend. Und tatsächlich läßt ihr Verfahren in dieser Richtung kaum zu wünschen übrig: alles, was zur Ausführung einer Messung erforderlich ist, ist der zu untersuchende Körper, ein kleines Vakuumgefäß mit flüssiger Luft und eine Wage.

Das Vakuumgefäß wird auf die Wagschale gestellt und mittels Tarierens die Gewichtsabnahme infolge von Verdampfung bestimmt; neben dem Vakuumgefäß liegt der zu untersuchende Körper. Im gegebenen Momente wird der Körper in das Vakuumgefäß hineingeworfen, das im ersten Augenblicke heftige Aufkochen der Flüssigkeit abgewartet und darauf die Verdampfungsgeschwindigkeit wieder ermittelt. Aus diesen Daten läßt sich dann die unter Einfluß der vom Körper abgegebenen Wärme sowie unter Einfluß der Umgebung verdampfte Flüssigkeitsmenge bestimmen, und — vorausgesetzt die Kenntnis der Verdampfungswärme der Luft — die spezifische Wärme zwischen der Zimmertemperatur und der der siedenden Luft ableiten.

Auch in diesem Fall stützt sich also die Berechnung auf die Kenntnis der Verdampfungswärme; doch, da Nordmeyer keinen einheitlichen Stoff verwendet — wie Barschall, der sich des flüssigen Sauerstoffs bediente —, sondern flüssige Luft benutzt, deren Zusammensetzung sich im Maße, als sie verdampft, ändert, muß die Unsicherheit der Messung notwendigerweise vergrößert sein. Wie wir sehen werden, beträgt die Verdampfungswärme des Stickstoffs angenähert 48 kal., die des Sauerstoffs etwa 51 kal.; die der Luft variiert, je nachdem sie frisch dargestellt ist oder seit längerer Zeit siedet; denn im ersten Fall nähert sie sich in ihrer Zusammensetzung mehr dem Stickstoff, im anderen mehr dem Sauerstoff; jene Zahlen sind jedoch nicht völlig sicher, denn man findet bei verschiedenen Verfassern verschiedene Werte, die für Sauerstoff bis 61 kal. hinaufreichen, für Stickstoff dagegen bis unterhalb 44 kal. sinken (Shearer). Nordmeyer, welcher die Berechnung möglichst vereinfachen wollte, nimmt an, die Verdampfungswärme der gewöhnlich verwendeten flüssigen Luft betrage rund 50 kal., was bedeutet, daß in seinen Messungen ein beträchtlicher Fehler möglich ist, da in der Verdampfungswärme allein ein Unterschied bis 20 % nicht ausgeschlossen ist. Wie es auch sei, der von Nordmeyer angenommene Mittelwert scheint der Wirklichkeit ziemlich nahe zu sein, und deshalb sind die von ihm erhaltenen Zahlenresultate von denen anderer Forscher nicht allzusehr verschieden.

In seiner ersten Arbeit untersucht er gemeinschaftlich mit Forch

drei Elemente: das Chrom, den Schwefel und das Silicium sowie einige Salze; in der zweiten bestimmt er zusammen mit Bernoulli die spezifischen Wärmen von 15 Elementen und 7 Verbindungen oder Gemischen von bekannter Zusammensetzung; in der letzten Arbeit kontrolliert er schließlich einige seiner früheren Angaben und gibt drei weitere Elemente und ein Salz hinzu.

Unter den einzelnen Versuchen von Nordmeyer sowie seinen Zahlenergebnissen und denen anderer Verfasser bestehen, wie bereits erwähnt, keine allzu großen Unterschiede: diejenigen aber, welche vorhanden sind, übersteigen oft die Grenzen, welche für zufriedenstellende Resultate zulässig sind. So z. B. tritt zwischen der Zahl für die spezifische Wärme des Natriums in der zweiten und in der dritten Abhandlung ein Unterschied von 8 % auf; zwischen dem Resultat von Nordmeyer und Bernoulli einerseits und Estreicher und Staniewski, welches mit dem von Koref übereinstimmt, anderseits finden wir einen Unterschied von über 10 %; die höchsten und die niedrigsten Resultate für das Gold und das Tantal in der zweiten zitierten Arbeit unterscheiden sich voneinander um 9 % und so weiter. Es erhellt daraus, daß sich das Verfahren für exakte Messungen nicht eignet; sollte es sich aber um angenäherte Bestimmungen zum Zwecke einer ungefähren Orientierung handeln, so würde es den Vorzug der Einfachheit und geringen Komplizierung besitzen.

Worauf beruht in erster Linie diese Ungenauigkeit? Wir haben bereits erwähnt, daß einer der prinzipiellen Fehler der Methode darin besteht, daß sie sich auf eine andere kalorimetrische Größe stützt, die bis jetzt nicht mit völliger Sicherheit bekannt und von Nordmeyer nur annäherungsweise geschätzt worden ist, nämlich auf die Verdampfungswärme der Luft. Außerdem war die Art und Weise, in welcher die Temperatur bestimmt wurde, wohl unmöglich ganz streng, denn es kam ein Pentanthermometer zur Verwendung, welches zwar genügend genaue Daten liefert, aber bei Nordmeyer nicht direkt in die flüssige Luft, welche auf der Wagschale stand, getaucht werden konnte; die Temperatur wurde also wohl nur einmal vor dem Beginn der Versuche gemessen, und es ist zweifelhaft, ob sie während der ganzen Serie von 64 Versuchen unveränderlich — 185° und die Zimmertemperatur, d. i. die Anfangstemperatur der untersuchten Körper, auch unveränderlich + 20° betrug[1]).

Die Hauptfehlerquelle liegt jedoch prinzipiell in der Methode des Einführens des Versuchskörpers in flüssige Luft. Bei dieser Gelegenheit

[1]) Ber. d. Deutschen physik. Ges. **5**, 175 (1907).

ist es schwer, den Fehler zu vermeiden, welcher vor allem dadurch verursacht wird, daß der Körper unterwegs allmählich immer kältere Gasschichten passieren muß, denen er seine Wärme teilweise abgibt; die von Barschall verwendete Vorrichtung erlaubt diese Fehlerquelle fast vollständig zu eliminieren; bei Dewar hebt sie sich zum größten Teil dadurch auf, daß die Messung auf einen ganz analogen Versuch mit Blei bezogen wird, während sie bei Nordmeyer durch nichts kompensiert wird. Weiter kommt in Betracht der Vorgang der Temperaturausgleichung und die ihn begleitenden Erscheinungen. Es wurden von Staniewski[1]) ganz analoge Versuche ausgeführt, um die besprochene Methode auszuprobieren und den Einfluß der freiwilligen Verdampfung auf die nachherige Berechnung der Verdampfungswärme zu studieren. In seinen Versuchen betrug die Korrektion wegen der freien Verdampfung des Sauerstoffs (dessen er sich statt Luft bediente) oft bis 20 % der totalen verdampften Menge. Wenn wir bedenken, daß Louguinine und Schukarew[2]) nur solche kalorimetrische Bestimmungen als korrekt und annehmbar betrachten, bei welchen die Korrektion wegen der Zuströmung der Wärme von außen nicht mehr als 3 % der totalen Temperaturänderung beträgt, — eine Regel, die sich auf eine ganz analoge, ja mit der von uns besprochenen identische Erscheinung bezieht —, dann muß man sagen, daß, obwohl wir mit Rücksicht auf die schwierigeren Versuchsbedingungen nachsichtiger sein dürfen als Louguinine und Schukarew, welche zum größten Teil bei normalen Temperaturverhältnissen arbeiteten, wir dennoch größere Korrektionen als 5 % nicht tolerieren sollten, um so mehr als wir mit Hilfe der Mischungsmethode in einem Wasser- oder einem analogen Kalorimeter eine solche Genauigkeit unschwer erreichen können.

Eine weitere Erscheinung, welche die Ausgleichung der Temperaturen begleitet, ist das Aufkochen der Flüssigkeit, welches notwendigerweise heftig verläuft und mit dem Verspritzen von Tröpfchen verbunden ist; die aufwallende Flüssigkeit kommt mit höheren, wärmeren Teilen der Gefäßwände in Berührung und verdampft nicht auf Kosten des eingeworfenen Körpers, ähnlich wie auch die auf die Gefäßwände und außerhalb des Gefäßes fallenden Tröpfchen. Einen in derselben Richtung wirkenden Fehler verursacht auch der unvermeidliche Siedeverzug, der durch das Einwerfen des zu untersuchenden Körpers plötzlich aufgehoben wird. Dieser Umstand bildet die wichtigste Fehlerquelle, wie es bereits Forch und Nordmeyer teilweise zugeben, indem sie

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1911, S. 18—22.

[2]) Méthodes de Calorimétrie, p. 61. Paris 1908.

darauf aufmerksam machen, daß gewöhnlich der erste Versuch in einer Serie von drei oder mehr Messungen von den weiteren stark abweicht. Der Siedeverzug bewirkt auch, daß die Korrektion wegen der freien Verdampfung geringer ist, als sie sein sollte, und daß sie vor dem Versuche kleiner ausfällt als nachher. Diese Fehler vermeidet Dewar in hohem Maße und Barschall in noch höherem, indem sie das Kalorimetergefäß ganz in ein zweites, größeres, eintauchen, welches mit derselben Flüssigkeit wie das Kalorimeter gefüllt ist; Barschall hebt dazu noch den Siedeverzug durch Einleiten des Sauerstoffs vollständig auf (s. oben); bei Nordmeyer tritt der ganze Einfluß dieser Fehlerquelle zum Vorschein.

Staniewski führt eine Reihe von Versuchen an, in denen trotz der sorgfältigsten Arbeitsweise die Abweichungen zwischen einzelnen Bestimmungen, welche sich auf sieben einfache und zusammengesetzte Körper beziehen, selten weniger als 10 %, oft dagegen mehr als 20 % betragen.

Weit präzisere Resultate erzielt man nach der kalorimetrischen Mischungsmethode, indem man sich, je nach Umständen, eines mit Wasser oder auch mit einer anderen Flüssigkeit, wie etwa Toluol, gefüllten Kalorimeters bedient, oder auch eines Kupferblocks, welcher als Kalorimeter dient. Auf diesem Wege wurde in den letzten Jahren eine ganze Reihe sehr genauer Messungen ausgeführt, besonders in den Laboratorien von Nernst und Richards.

Der erste — nach Witkowski, welcher jedoch die spezifische Wärme eines Gases gemessen —, der nach dem Mischungsverfahren ausgeführte Untersuchungen veröffentlichte und sich als Kältemittel eines verflüssigten „vollkommenen" Gases bediente, war Trowbridge[1]). Dieser Verfasser bestimmte die spezifischen Wärmen einiger Metalle (Aluminium, Eisen, Kupfer), indem er sie direkt in flüssige Luft eintauchte und nachher in das Kalorimeter übertrug. Trowbridge benutzte abgestandene flüssige Luft, aus welcher der Stickstoff bereits zum großen Teil verdampft war, und nahm an, daß die, nicht direkt gemessene, Temperatur — 181,5° beträgt; nun wissen wir, daß diese Zahl etwa um 1° höher ist als die des siedenden Sauerstoffs und um einige Grade höher als die gewöhnlichen Siedetemperaturen der flüssigen Luft. Bereits dieser Umstand konnte einen in gewissen Fällen nicht unbeträchtlichen Fehler verursachen, welcher in der Richtung der Vergrößerung der spezifischen Wärme wirken mußte; ein weiterer Fehler steckt darin, daß

[1]) Science 8, 6 (1898), zit. in Science Abstracts 1898, Nr. 1325.

der untersuchte Körper direkt in das Kältebad eintauchte, und infolgedessen zusammen mit dem Körper in das Kalorimeter ein Tropfen des Kühlungsmittels mit eingetragen wird, dessen Einfluß auf das Resultat schwer zu ermitteln ist. Es ist zwar von Schmitz (s. unten) gezeigt worden, daß beim sorgfältigen Arbeiten und unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln der Einfluß dieser Fehlerquelle auf ein minimales Maß reduziert werden kann; doch es verbleibt immer eine gewisse Unsicherheit, und wir wissen nicht einmal, ob diese Vorsichtsmaßregeln von Trowbridge auch beachtet worden sind.

Einer weit sichereren Methode bediente sich Behn[1]), welcher beinahe gleichzeitig mit Trowbridge arbeitete. Behns Arbeiten verdienen eine spezielle Beachtung als die ersten — wieder nach Witkowski, — bei welchen in größerem Maßstabe die Temperatur der flüssigen Luft unter Berücksichtigung der Zwischentemperatur des festen Kohlendioxyds bei kalorimetrischen Untersuchungen zur Verwendung kam.

Behn untersuchte anfangs die acht Metalle: Platin, Palladium, Iridium, Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer und Blei. Diese Metalle, welche die Gestalt von Zylindern von 5—6 cm Höhe und 0,8—2 cm Durchmesser besaßen, wurden, an einem Seidenfaden aufgehängt, in einem passenden Reagenzglas untergebracht, welches mittels eines Kautschukstopfens verschlossen und in das Kältemittel eingetaucht wurde. Darin verblieb die Reagenzröhre wenigstens etwa anderthalb Stunden, worauf Behn dann rasch den Metallzylinder aus dem Reagenzglas herauszog und in das Kalorimetergefäß unter energischem Rühren eintauchte. Die Eiskruste, welche sich im ersten Augenblicke gebildet hatte, verschwand rasch, und ein Temperaturausgleich wurde nach etwa 40—60 Sekunden erreicht. Die Temperatur des untersuchten Körpers wurde nicht direkt gemessen, sondern die des Kältebades, und zwar mittels eines Eisenkonstantanelementes; besondere Versuche zeigten, daß ein auf obige Weise gekühlter Körper bereits nach 60 Minuten praktisch die Badtemperatur vollständig annimmt.

Wie gewöhnlich in solchen Fällen war es nötig, einen gewissen Fehler zu berücksichtigen, welcher durch Erwärmung des Körpers auf dem Wege vom Kältebad zum Kalorimeter verursacht wurde. Behn erreichte dieses auf angenäherte Weise, indem er die Erwärmungsgeschwindigkeit des Metallzylinders maß, welcher im Kältebade auf -186^0 bzw. -80^0 abgekühlt und dann in gewöhnlicher Zimmertemperatur gehalten wurde. Dieses machte keine großen Schwierigkeiten, denn die

[1]) Wied. Ann. **66**, 237 (1898).

Temperatur wurde ohne Verzug durch ein Thermoelement angezeigt, welches in einem im Zylinder ausgebohrten Kanal befestigt war. Auf diese Weise ermittelte Behn, daß die Korrektion wegen der Erwärmung auf dem Wege, welcher etwa 4—6 Fünftelsekunden dauert, pro Sekunde 0,2 % des totalen Temperaturunterschiedes betrug. Diese Korrektion scheint aber nicht ganz einwandfrei zu sein: es ist klar, daß sie um so größer sein muß, je rascher sie nach dem Herausnehmen aus dem Kältebade bestimmt wurde; Behn berücksichtigt aber einen relativ sehr langen Zeitabschnitt, nämlich 20 Sekunden, und während dieser Zeit verkleinerte sich unzweifelhaft die Erwärmungsgeschwindigkeit sehr bedeutend, so daß der Mittelwert wahrscheinlich beträchtlich kleiner sein wird, als es der ersten Sekunde, um welche es sich hier handelt, entspricht. Der etwa begangene Fehler ist jedenfalls nicht groß und die Korrektion, wenn sie auch nicht ganz genau sein sollte, kompensiert ihn zum größten Teil, so daß die Resultate von Behn dennoch ihren Wert beibehalten haben und wenig von den Ergebnissen späterer Verfasser differieren, deren Versuche, wie die von Koref oder von Richards, unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden.

Anderthalb Jahre später veröffentlicht Behn[1]) eine weitere Arbeit in derselben Richtung, in welcher er Messungen der spezifischen Wärme von weiteren sechs Metallen (Antimon, Zinn, Kadmium, Silber, Zink und Magnesium) sowie von Messing und von drei verschiedenen Zinn-Blei-Legierungen mitteilt. In dieser Arbeit führt er in die experimentelle Seite der Untersuchung keine Neuerungen ein, indem er auf dieselbe Weise arbeitet und dieselbe Korrektion wegen der Erwärmung des Metallzylinders unterwegs anbringt.

Nach den mit Hilfe dieses Verfahrens erhaltenen Daten stellt Behn parabolische Gleichungen $c = A + Bt + Ct^2$ auf, aus welchen er dann die wahren spezifischen Wärmen für das ganze untersuchte Temperaturgebiet interpoliert und nach ihnen Kurven entwirft, deren Verlauf er diskutiert unter Berücksichtigung der Arbeiten von Richarz, die das Gesetz von Dulong und Petit betreffen.

Kurz darauf unternimmt Tilden[2]) Untersuchungen in ähnlicher Richtung und veröffentlicht eine Reihe von Arbeiten, in denen er die Ergebnisse der Bestimmungen der spezifischen Wärme von mehreren einfachen und zusammengesetzten Körpern mitteilt, welche bei Tempera-

[1]) Ann. d. Phys. **1**, 257 (1900).

[2]) Phil. Trans. **194** A, 246—250 (1900), sowie Proc. Roy. Soc. **66**, 244 (1900); ebenda **71**, 220 (1901); **73**, 226 (1903).

turen ausgeführt worden sind, die nach unten bis — 182,5° reichen. Tilden ging anfangs von den Untersuchungen über das Atomgewicht von Kobalt und Nickel aus, die er jedoch erweiterte, indem er von ihnen auf die Untersuchung der Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit überging, wobei es ihm nötig war, die spezifischen Wärmen jener beiden Elemente auf großen Temperaturstrecken zu bestimmen.

Die Vorrichtung zum Vorkühlen der Körper war bei ihm komplizierter als bei seinen Vorgängern: ein Messinggefäß, welches unten statt eines unbeweglichen Bodens einen dicht schließenden Schieber hatte, war in ein zweites, zylindrisches, unten offenes eingelötet, welches oben mit einem hölzernen Griff versehen war. Um den Körper abzukühlen, wurde alles in ein geräumiges Gefäß mit flüssigem Sauerstoff eingetaucht, welcher den ringförmigen Mantelraum zwischen den beiden Messinghüllen ausfüllte; es wurde abgewartet, bis der Sauerstoff heftig zu kochen aufhörte, und sodann der abgekühlte Körper in das Kalorimeter geworfen. Dieses wurde so ausgeführt, daß man, nachdem das Doppelgefäß über das Kalorimeter gebracht worden war, den unteren Schieber herauszog und die kalte atmosphärische Luft, welche in Gestalt von wallendem Nebel der festgewordenen Luftfeuchtigkeit gegen das Kalorimeter herunterfiel, mit Hilfe eines von der Seite zugeführten Luftstromes wegblies. Eine wichtige Fehlerquelle lag unzweifelhaft in dieser Vorkühlung, denn Tilden nahm an, daß der Körper nach Ablauf von 10 Minuten bereits die Temperatur der Umgebung annimmt, was zweifellos zu wenig war; denn wenn auch die Abkühlung infolge von besserer Wärmeleitfähigkeit des Messings schneller verlaufen konnte, als bei den Versuchen von Behn, der sich einer Glasprouvette bediente, so konnten doch 10 Minuten zur völligen Abkühlung nicht ausreichen, um so mehr, als der Körper nicht direkt mit dem Kühlungsbade in Berührung kam. Wahrscheinlich bewirkt dieser Umstand, daß die Zahlenresultate von Tilden durchgehend niedriger sind als bei anderen Autoren, bis auf wenige Substanzen, wie Silber, welches ein vorzüglicher Wärmeleiter ist, und Platin.

Es wurde bereits erwähnt, daß Tilden seine Untersuchungen mit der Bestimmung der spezifischen Wärme des Kobalts und des Nickels begann, indem er dieselben in den Temperaturgrenzen + 100° bis + 15°, + 15° bis — 78,4° und + 15° bis — 182,4° ermittelte, woraus sich leicht die mittlere spezifische Wärme zwischen — 78,4° und — 182,4° ergibt. In der darauffolgenden Arbeit untersuchte er: Aluminium, Silber, Platin, Nickelstahl mit 36 % Nickelgehalt, schließlich Nickelsulfid und Kobaltsulfid. In seiner letzten Arbeit untersucht Tilden die spezi-

fischen Wärmen von Zinn-, Nickel- und Silbertelluriden sowie von zwei Aluminiumsilberlegierungen zwischen den Temperaturen + 700° bis — 182,5°.

Die Untersuchungen von Tilden, wenn sie auch nicht ohne gewisse, oben hervorgehobene Ungenauigkeiten sind, bilden dennoch durch die planmäßige Anordnung und Ausarbeitung der experimentellen Seite einen großen Fortschritt auf dem Gebiete der uns beschäftigenden Kalorimetrie der tiefsten Temperaturen. Die Arbeit von Giebe[1]) dagegen bringt in dieser Richtung nichts Neues; er untersuchte die Wärmeleitfähigkeit von Wismut in tiefen Temperaturen und bestimmte bei dieser Gelegenheit nach der Behn schen Methode die spezifische Wärme dieses Elements zwischen + 18° und — 186°; unter Berücksichtigung der Zahlenresultate von Kopp und von Schüz für andere Temperaturgrenzen stellte er eine parabolische Gleichung auf, mit deren Hilfe er die wahren spezifischen Wärmen für die Temperaturen — 186°, — 79° und + 18° ableitete.

Zu derselben Zeit führte Schmitz[2]) eine umfangreiche und interessante Arbeit aus, in welcher er sich zweier verschiedener kalorimetrischer Methoden bediente. Der erste Teil der Abhandlung ist den Versuchen mit dem Wasserkalorimeter gewidmet, wobei er nach der Trowbridgeschen Methode arbeitet, jedoch Vorsichtsmaßregeln anwendet, um die Fehlerquellen womöglich zu eliminieren. Ähnlich wie Trowbridge kühlt auch Schmitz den untersuchten Körper direkt in der flüssigen Luft ab, deren Temperatur jedoch mittels eines Platinwiderstandthermometers nach Callendar bestimmt wird; die Kalorimetertemperatur wird gemessen mittels eines Beckmannschen Thermometers, welches nach einem Thermometer von Baudin geeicht worden ist, das seinerseits von Schuster und Gannon zu wissenschaftlichen Untersuchungen angewendet und von ihnen genau kontrolliert wurde.

Die Frage nach der zweckmäßigsten Methode des Abkühlens wurde eingehend studiert und experimentell untersucht. Da Schmitz keine zufriedenstellenden Resultate durch Verwendung des Verfahrens von Behn erzielen konnte, entschied er sich, nach dem Vorbild von Trowbridge den untersuchten Körper direkt in flüssiger Luft abzukühlen. Bei einer solchen Versuchsanordnung kann der Fehler in der Wärmemenge, welche zur Berechnung genommen wird, nach zwei entgegengesetzten Richtungen gemacht werden: entweder wird in das Kalorimeter

[1]) Verhandl. d. Deutschen physik. Ges. **5**, 60 (1903).
[2]) Proc. Roy. Soc. **72**, 177 (1903).

eine gewisse Flüssigkeitsmenge, die den Wänden des Körpers anhaftet, hineingebracht, wobei die spezifische Wärme scheinbar vergrößert wird, oder der Körper erwärmt sich auf dem Wege, und die spezifische Wärme fällt zu hoch aus. Es ist auch die Möglichkeit nicht ohne weiteres auszuschließen, daß umgekehrt die nasse Oberfläche während des Übertragens sich infolge der durch rasche Bewegung in der Luft verstärkten Verdunstung noch mehr abkühlt. Es erschien also wünschenswert und auch nötig, sich zu überzeugen, ob und wie weit man einen Fehler auf solche Weise begeht, sowie auf welche Art man ihn auf ein Minimum reduzieren kann.

Schmitz überzeugte sich durch Versuche, daß der Fehler praktisch ganz eliminiert werden kann, wenn man nicht allzusehr mit dem Übertragen eilt und den Körper unterwegs schüttelt, um die anhaftende flüssige Luft zu entfernen. Es genüge, hier ein Zahlenbeispiel anzuführen: Wurde ein kurzer Kupferzylinder, mit halbkugeliger Wölbung oben und unten, möglichst rasch und erschütterungsfrei aus dem Bade in das Kalorimeter hineingebracht, so wurde als mittlere spezifische Wärme 0,0813 erhalten; wurde der Zylinder während 3—5 Sekunden unterwegs geschüttelt, dann wurde die Zahl 0,0800 im Mittel erhalten. Indem er zwischen dem Herausnehmen aus dem Bade und dem Eintauchen in das Kalorimeter 1, 2, 3 . . . . . 80, 120 Sekunden verstreichen ließ, überzeugte er sich, daß die spezifische Wärme scheinbar in Abhängigkeit von der Zeit abnimmt, daß sich jedoch das Zahlenresultat bis 10 Sekunden innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nicht ändert. Weitere (d. h. von 10 Sekunden an) Versuche erlaubten ihm mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung aufzustellen, aus welcher sich ein Wert für die wahre spezifische Wärme ergab, der innerhalb 1 ‰ mit dem Mittelwerte aus den ersten Versuchen übereinstimmte.

Sich auf diese Ergebnisse stützend, führte Schmitz seine Bestimmungen immer unter denselben Bedingungen aus: ein beiderseits halbkugelförmig gestalteter Metallzylinder wurde direkt in flüssiger Luft abgekühlt, und dann, vor dem Eintauchen in das Kalorimeterwasser, während 3—5 Sekunden geschüttelt. Die auf diese Weise erzielten Resultate sind immer nicht nur untereinander sehr übereinstimmend, sondern sie sind auch beinahe ausnahmslos praktisch gleich den Zahlen von Behn, und nähern sich auch sehr den Zahlen von Richards und Jackson (s. weiter unten).

Interessant ist noch der zweite Teil der Arbeit von Schmitz, in welcher ein prinzipiell ganz verschiedenes Verfahren zur Anwendung kommt. Dieses Verfahren ist an und für sich nicht neu, wenn es auch

von Schmitz aufs neue erfunden wurde, ohne daß er gewußt hätte, daß es eigentlich das älteste kalorimetrische Verfahren war, welches für Messungen unterhalb des Eispunktes verwendet worden ist. Und zwar wollte Person im Jahre 1847[1]) die spezifische Wärme des Eises bestimmen, was sich in einem Eiskalorimeter oder einem Wasserkalorimeter nach der Mischungsmethode nicht leicht ausführen ließ; er verfuhr also auf die Weise, daß er ein genau gewogenes Stück Eis in einer Kältemischung auf -20^0 abkühlte und dann in Wasser von genau 0^0 einführte. Es bildete sich auf dem Eisstück eine neue Eisschicht, deren Menge aus der Gewichtsdifferenz vor und nach dem Versuche sich ergab: daraus läßt sich leicht die mittlere spezifische Wärme des Eises zwischen -20^0 und 0^0 berechnen. Nun waren die Resultate nicht ganz zufriedenstellend, und aus diesem Grunde verwarf Person recht bald dieses Verfahren und wendete ein anderes an, welches sich auf die Verwendung eines Wasserkalorimeters stützte. Jedenfalls muß man Person die Priorität zuschreiben, wenn auch etwa ein halbes Jahrhundert später Joly[2]) unabhängig auf denselben Gedanken verfiel; auch Dewar soll dieselbe Idee gehabt haben, scheint aber nichts in dieser Richtung veröffentlicht zu haben. Schließlich kam Schmitz, welcher auch wirklich das Verfahren eingehend ausarbeitete.

Er tauchte ein Stück Metall in flüssige Luft ein, und sobald sich die Temperaturen ausgeglichen haben, tauchte er es in ein Gefäß mit Wasser ein, welches von außen mit Eis gekühlt und dadurch konstant auf 0^0 gehalten wurde. Nach 5 Minuten nahm er den untersuchten Metallblock, der jetzt von einer starken Eiskruste umgeben war, heraus, trocknete ihn rasch, indem er ihn mit einem vorher mit Eis abgekühlten Stück Filtrierpapier abwischte, und wog ihn schließlich.

Dieses Verfahren sieht auf den ersten Blick sehr verlockend aus, besonders wegen der großen Einfachheit, da es in dieser Beziehung sogar das Verfahren von Nordmeyer übertrifft: die Temperatur des „Kalorimeters" (eigentlich ist dabei ein Kalorimeter nicht vorhanden) bleibt konstant, sie braucht also nicht bestimmt zu werden, und die ganze Messung reduziert sich auf das Ablesen der Badtemperatur und das Abwägen (durch Gewichtsdifferenz) der Eiskruste. Bei der praktischen Ausführung begegnet man aber einer ganzen Reihe von Schwierigkeiten, welche Anlaß zum Entstehen von Fehlern geben, und die wichtigste ist die folgende: Wird der abgekühlte Körper in das Eiswasser hineingebracht, so bildet sich augenblicklich eine Eiskruste, unter welcher sich

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **21**, 295 (1847).

[2]) Nature **52**, 80 (1895).

die geringe noch bestehende Menge flüssige Luft eingeschlossen befindet; sie verdampft selbstverständlich sehr rasch und dringt nach außen durch die immer dicker werdende Eiskruste heraus, wobei sich darin Kanäle bilden. Ist die Luft bereits vollständig entwichen, so dringt in die Kanäle Wasser ein, und nachher ist es nicht mehr möglich, dasselbe vor der Wägung zu entfernen; es resultiert also ein scheinbar höheres Gewicht der Eiskruste, und die daraus abgeleitete spezifische Wärme fällt ebenfalls zu hoch aus. Es war also nötig, empirisch zu ermitteln, wie lang man den Körper im Eiswasser halten soll und darf, damit einerseits sich die volle Stärke der Eiskruste bildet, anderseits jedoch das Wasser in die Kanäle noch nicht eindringt. Schmitz bestimmte dieses durch mehrere Versuche, und er untersuchte auch den Einfluß der Körperform auf die Messung; jedoch, wenn auch die Resultate untereinander ziemlich gut übereinstimmen, kann man sich dem Gefühl nicht entwehren, daß die Ermittlung der eben passenden Zeitdauer des Experimentes, damit sie weder zu lang noch zu kurz sei, in die Messung einen willkürlichen Faktor einführt. Ein weiterer schwacher Punkt der Methode besteht darin, daß die Berechnung sich auf eine andere kalorimetrische Konstante stützt, nämlich auf die latente Schmelzwärme des Eises; und es ist bekannt, daß diese überaus wichtige Naturkonstante bisher leider keineswegs mit genügender Sicherheit bekannt ist; die sich darauf beziehenden Zahlen weichen z. B. in einzelnen Fällen um mehr als 5 % voneinander ab (nach Heß 80,32, nach Pettersson 75,94 kal. bei — 6,62°).

Sowohl nach der einen wie auch nach der anderen Methode bestimmte Schmitz nur die mittleren spezifischen Wärmen zwischen — 185° und + 15° bzw. 0°, ohne eine Zwischentemperatur von — 80°, wie es z. B. Behn getan, zu berücksichtigen; aus diesem Grunde liefern die Versuche von Schmitz kein Bild über die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

(Chronologisch würden hierher die bereits flüchtig erwähnten Versuche von Alt über die spezifischen Wärmen des flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs gehören; da bei ihnen jedoch das Hauptgewicht auf die Verdampfungswärme fällt, so werden sie erst im zweiten Teile eingehender besprochen.)

Um sich von den praktischen Bedingungen der Eismethode von Schmitz zu überzeugen, führten Richards und Jackson[1]) eine Reihe von Bestimmungen mit ihrer Hilfe aus. Freilich hielten sie eine, von jenem Forscher als unumgänglich und wesentlich bezeichnete Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 414. (1910).

dingung nicht ein, ohne den sie dazu zwingenden Grund anzugeben: statt dem Eise zu erlauben, sich während weder mehr noch weniger als 5 Minuten zu bilden, ließen sie den Metallblock während einer halben Stunde im Eiswasser verbleiben, und erhielten selbstverständlich stark voneinander abweichende Resultate, nämlich der mittlere Fehler war mehr als 4mal größer als bei Messungen mit Hilfe des Wasserkalorimeters. Aus diesem Grunde wandten sie bei ihren weiteren Versuchen diesen Apparat an.

Sie bemühten sich, die technische Seite der Bestimmungen mit größter Präzision auszuarbeiten. Ein solcher Versuch zerfällt immer in drei Hauptabschnitte: die Abkühlung, die Überführung des gekühlten Körpers in das Kalorimeter und die eigentliche Messung. Was das Abkühlen anbelangt, so verfuhren sie auf zweierlei Weise: entweder kühlten sie den Körper in einem Reagenzglas, wie es seitens B e h n geschah, ab, oder sie bedienten sich eines Apparates, welcher an den von T i l d e n erinnerte. Der Hauptunterschied beruhte darin, daß bei T i l d e n der Körper nicht genügend von unten abgekühlt wurde, und daß beim Übertragen desselben in das Kalorimeter dieses letztere leicht durch den herunterfallenden Luftstrom abgekühlt werden konnte, besonders infolge von Schiebervorrichtung. R i c h a r d s und J a c k s o n benutzten ein doppelwandiges Messingblechgefäß, in dessen Innenraum sie den zu kühlenden Körper unterbrachten; die Mündung wurde mit Watte verstopft. Der Mantelraum war verschlossen und mit flüssiger Luft gefüllt; doch gingen durch die obere Deckelwand zwei kupferne Siphonröhren, welche so eingerichtet waren, daß es möglich war, das Gefäß vollständig umzukehren, ohne daß die flüssige Luft nach außen gelangte, während ihr Dampf dennoch frei entweichen konnte. Dieses Gefäß war in einem fest anliegenden Vakuumgefäß untergebracht, so daß es möglich war, den zu untersuchenden Körper mehrere Stunden lang der Temperatur der flüssigen Luft auszusetzen. Eigens zu diesem Zwecke ausgeführte Versuche ergaben, daß unter normalen Umständen eine Stunde ausreichte, um die Temperaturen vollständig auszugleichen; nie waren aber mehr als 2—3 Stunden nötig. Um sicher zu sein, beließ man jedoch in gewissen Fällen die Körper 5—6 Stunden im Kältebade. Diesbezügliche Versuche wurden so ausgeführt, daß man entweder die Angaben eines Thermometers beobachtete, welches in einem im Metallzylinder ausgebohrten Loch untergebracht war, oder indem man mehrere kalorimetrische Bestimmungen mit wachsender Kühlungsdauer ausführte, wobei sich die erforderliche Zeit aus dem Gange der Zahlenresultate ergab; ich führe hier auszugsweise die Zahlen für die spezifische Wärme des Eisens als Beispiel an:

Nach	28	Minuten	0,0834
„	35	„	0,0851
„	45	„	0,0855
„	60	„ und mehr . .	0,0859

Was die Methode des Eintragens anbelangt, so betrachten Richards und Jackson das Verfahren von Tilden als das prinzipiell vorteilhafteste von allen bisher verwendeten; das von Behn schien ihnen zu langsam, und deshalb führten sie den Körper in das Kalorimeter so ein, daß sie die Kühleprouvette oder das oben beschriebene Gefäß über dem Kalorimeter umkippten, wodurch die erforderliche Zeit auf ein Minimum reduziert wurde.

Trotzdem wurde die darin steckende Fehlerquelle nicht vernachlässigt, sondern die Verfasser bemühten sich, ihren Einfluß sowie den des kalten Luftstromes, welcher das Kalorimeter abkühlte, zu ermitteln und zu eliminieren. Dieses wurde einfach so ausgeführt, daß man die spezifische Wärme aus der Differenz zweier Versuche bestimmte, bzw. es wurde der Einfluß des kalten absteigenden Luftstromes ein für allemal ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von blinden Versuchen ausgeführt, in denen man das Kühlgefäß nach Abkühlung ohne den untersuchten Körper über dem Kalorimeter umkippte. Es zeigte sich, daß der Einfluß der Abkühlung auf -80^{0} ein Tausendstel des Grades des Temperaturabfalls des Kalorimeters betrug; der Einfluß der Abkühlung auf -185^{0} war 7mal größer; diese Zahlen wurden dann berücksichtigt, indem man sie von den Thermometerangaben subtrahierte. Die zweite Reihe wurde mit hohlen Körpern ausgeführt: es wurde also z. B. die spezifische Wärme eines massiven Kupferzylinders von 210 g Gewicht sowie auch die eines hohlen von 38 g bestimmt, wobei die Dimensionen in beiden Fällen die gleichen waren. Es ist einleuchtend, daß der Einfluß der Erwärmung auf dem Transporte in beiden Fällen der gleiche war; nahm man also die Differenz beider Bestimmungen, so wurde der Fehler eliminiert. Ähnlich verfuhr man auch mit Körpern, die man nicht in zylindrischer Form erhalten konnte, sondern in kleinen Bruchstücken; sie wurden in einem kleinen Behälter aus Kupferblech untergebracht, welcher dicht verschlossen und mit Kollodium abgedichtet wurde; ein besonderer Versuch erlaubte den Einfluß des Transportes auf die Temperaturerhöhung des Behälters zu ermitteln.

Die Messungen selbst wurden in zwei Typen von Kalorimetern ausgeführt. Das erste Kalorimeter entsprach im allgemeinen dem gewöhnlichen Kalorimeter von Berthelot, und wurde nur wenig,

entsprechend den Versuchsbedingungen, modifiziert. Das eigentliche Kalorimetergefäß aus Platin, von 11 cm Durchmesser und 14 cm Höhe, befand sich in der Mitte von drei koaxialen Weißblechgefäßen, welche voneinander durch Luft- und Filzschichten getrennt waren. Von oben wurden die Gefäße mittels eines Doppeldeckels aus Weißblech verschlossen, welcher innen eine $2^1/_2$ cm starke Schicht Filz enthielt. Der Deckel bestand aus zwei Hälften, die miteinander durch Scharniere so verbunden waren, daß man durch Herunterdrücken eines Pedals die eine Hälfte rasch heben konnte, um den abgekühlten Körper hineinzuwerfen. Die unbewegliche Hälfte des Deckels enthielt drei Öffnungen: durch die eine ging ein kalorimetrisches Thermometer, durch die andere ein Zentrifugalrührer, durch die dritte schließlich die Drähte zu einem kleinen elektrischen Lämpchen, welches beliebig in das Kalorimeterwasser eingetaucht oder daraus herausgenommen werden konnte. Dieses Lämpchen diente zum Erwärmen des Wassers nach dem Versuche, um das Ausführen einer ganzen Serie von Bestimmungen hintereinander zu ermöglichen, ohne eine zu starke Temperaturerniedrigung befürchten zu müssen.

Der andere Kalorimetertypus war der sogenannte adiabatische, welcher eine Modifikation des bereits von Richards[1]) vorher beschriebenen bildet. In dieser früheren Arbeit hob Richards hervor, daß durch die erwärmende oder abkühlende Wirkung des Mantels auf das Kalorimeter ein unvermeidlicher und durch Rechnung nie vollständig zu beseitigender Fehler entsteht. Weder die Formel von Berthelot noch die von Regnault-Pfaundler kann den Fehler vollständig kompensieren, denn wenn auch der zahlenmäßige Mittelwert richtig wäre, der mittlere Fehler des Resultats würde doch groß sein. Es erscheint also am rationellsten, den Einfluß der Strahlung des Mantels vollständig zu vermeiden, was sich auf die Weise erzielen läßt, daß man seine Temperatur mit derselben Geschwindigkeit und in demselben Maße ändert wie die des Kalorimeters. Gewöhnlich wird in das Kalorimeter ein erhitzter Körper hineingebracht, und dann muß man die Temperatur des Mantels erhöhen, was Richards und seine Mitarbeiter auf die Weise zustande brachten, daß sie den Mantelraum mit verdünnter Natronlauge füllten, welche im Laufe des Versuches mit Schwefelsäure neutralisiert wurde, die aus vier Hähnen in vier verschiedenen Punkten des Mantels zufloß. Die Idee, auf welche Richards unabhängig verfiel, war jedoch nicht ganz neu, wenn auch interessant; Richards selbst gibt an, daß sie, wenigstens theoretisch, mehrere Jahre vorher von S. W.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 552 (1905).

Holman[1]) vorgeschlagen wurde. Man muß bemerken, daß noch einige Jahre vor Holman eine ähnliche Idee nicht nur vorgeschlagen, sondern sogar praktisch für kalorimetrische Zwecke verwendet wurde, und zwar von Mathias[2]), zur Messung der Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds. Bei Mathias dient als Wärmequelle die Verdünnungswärme der Schwefelsäure im Wasser, durch welche die Abkühlung des Kalorimeters unter dem Einfluß der Verdampfung des Schwefligsäureanhydrids kompensiert wird; in diesem Falle wurde also die Reaktionswärme direkt als Maß für die Verdampfungswärme verwendet.

In dem vorliegenden Falle war es jedoch nötig, den äußeren Mantel abzukühlen, nicht zu erwärmen, was von Richards und Jackson auf solche Weise erreicht wurde, daß sie vom Zeitpunkte des Eintauchens des untersuchten Körpers in das Kalorimeter an in den Mantelraum einen Strom eiskaltes Wasser eintreten ließen und die Temperatur so regulierten, daß der Unterschied zwischen der des Kalorimeters und des Mantels $^1/_{20}$ Grad nicht überstieg.

Die letzte schließlich von den wichtigeren Fehlerquellen, auf welche White[3]) aufmerksam machte, ist das Nachhinken der Thermometerangaben, infolge der Schwierigkeit, die kalten und die warmen Schichten des Kalorimeterwassers miteinander rasch durchzumischen; aus diesem Grunde verwandten Richards und Jackson einen energisch wirkenden Zentrifugalrührer.

Aus dem Obigen erkennt man, daß die jetzt besprochenen Verfasser sich bemühten, nicht die geringste Kleinigkeit unberücksichtigt zu lassen, um die Methode zu vervollkommnen; man muß dementsprechend konstatieren, daß ihre Messungen in ihrer Art das letzte Wort der Experimentalpräzision waren. Sie befaßten sich in ihren Untersuchungen mit 25 metallischen Elementen, deren mehrere bisher noch nicht untersucht gewesen waren; und indem sie die erhaltenen Zahlenresultate zusammenstellen, kommen sie zum Schluß, daß aus dem Vergleich ihrer Daten mit denen früherer Forscher eine große Wahrscheinlichkeit derselben hervorzugehen scheint. Von den früheren Bestimmungen erregen das größte Vertrauen die Resultate von Behn, die am besten mit denen von Richards und Jackson übereinstimmen; darauf folgen sogleich die von Schmitz, indem sie wahrscheinlich besser als die von Tilden sind und jedenfalls beträchtlich besser als die von Trowbridge. Die Zahlen von Nordmeyer erheben selbstverständlich

[1]) Proc. Amer. Acad. **31**, 252 (1895).
[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 69—144 (1890).
[3]) Phys. Review **27**, 526 (1908).

keinen Anspruch auf Genauigkeit: seine Resultate weichen um bis 12 % von denen anderer Forscher ab.

Um sich über den Verlauf der wahren spezifischen Wärme der untersuchten Elemente auf der Strecke + 20° bis — 188° zu orientieren, führten die Verfasser außer den besprochenen Versuchen noch solche bis zur Sublimationstemperatur des Kohlendioxyds aus, und zwar auf ähnliche Weise, wie oben angegeben; doch wurden die erhaltenen Resultate bisher nicht veröffentlicht.

Beinahe gleichzeitig mit der obigen erschien auch die Arbeit von Schimpff[1]), deren Zweck die Prüfung des Joule-Koppschen Gesetzes für Legierungen war; diese Klasse von Substanzen konnte früher nicht systematisch untersucht werden, denn erst die seit wenigen Jahren sich großartig entwickelnde Metallographie erlaubte, Einsicht in die Struktur und die Existenzbedingungen von Metallverbindungen in Legierungen zu erlangen. Als Einführung in das eigentliche Arbeitsthema untersuchte Schimpff die spezifische Wärme von 13 Metallen und von Silizium auf den Strecken — 190° bis + 17°, — 79° bis + 17° und + 17° bis + 100°; außerdem bestimmte er dieselben Daten für 29 genau definierte Legierungen und wies nach, daß das Joule-Koppsche Gesetz auch für Verbindungen von Metallen untereinander wenigstens annähernd, wenn auch nicht mit voller Strenge, seine Gültigkeit behält. Die Resultate, welche Schimpff bei niedrigen Temperaturen erhielt, nähern sich am besten den Zahlen von Tilden und sind durchgehend niedriger als die von Behn und von Schmitz. Dieses ist insofern auffallend, als Schimpff streng nach dem Vorbild von Behn arbeitete und dieselben Vorsichtsmaßregeln und Versuchsbedingungen beobachtete; anderseits wissen wir, daß die Zahlen von Tilden vermutlich zu niedrig sind infolge von nicht genügend lange dauernder Abkühlung der untersuchten Substanzen; Schimpff dagegen beließ seine Körper im Kühlbade während $1^1/_2$ Stunden.

Um dieselbe Zeit erschien noch eine Arbeit, in welcher die spezifischen Wärmen bei niedrigen Temperaturen mittels des Wasserkalorimeters bestimmt wurden. Estreicher und Staniewski[2]) untersuchten die spezifischen Wärmen einiger Elemente, anfangend mit der Gruppe der Halogene. Die Messungen wurden, wie erwähnt, mit Hilfe des Wasserkalorimeters ausgeführt, wobei die Körper, wie bei den bereits besprochenen Arbeiten, mittels flüssiger Luft und mittels festen Kohlendioxyds gekühlt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 257 (1910).

[2]) Bull. Internat. Acad. Cracovie 1910, S. 349; „Sprawozdania" d. Krakauer Akad., 17. Juli 1911; Bull. Internat. Acad. Crac. 1912, S. 834.

wurden; nur in einem Fall wurde ein anderes Kältebad zur Verwendung gebracht, nämlich flüssiges Äthylen, mit dessen Hilfe die Temperatur von — 108° erreicht wurde. Dieses war nötig, denn das Chlor schmilzt bei etwa — 103°, es würde also bei Anwendung der üblichen Kältemittel auf keiner Temperaturstrecke ununterbrochen fest sein, und es handelte sich, wegen des Dulong-Petitschen Gesetzes, hauptsächlich um die Konstante des festen Chlors. Die untersuchten Substanzen, nämlich Chlor, Brom, Jod, Natrium, Kalium und Mangan, konnten, mit Ausnahme des letzteren, nicht unmittelbar in das Kalorimeterwasser hineingebracht werden; die Halogene wurden also in kleinen zugeschmolzenen Glaskölbchen ins Wasser geworfen, die Alkalimetalle dagegen wurden in Zylinderform gebracht und in Stanniol dicht eingewickelt; auch wurde Toluol statt Wasser zum Füllen des Kalorimeters genommen. Das Abkühlen geschah auf ähnliche Weise wie bei Behn, d. h. durch Eintauchen des den untersuchten Körper enthaltenden Probierrohres in ein Vakuumgefäß mit flüssiger Luft oder mit der Kohlendioxyd-Äther-Paste; nur das Chlor wurde nach Vorbild von Schmitz durch unmittelbares Eintauchen in das Kältebad abgekühlt. Das Chlor befand sich in einem Glaskölbchen mit langem Stiel, welcher als Handhabe diente; die Gefäßwände, wenn sie auch relativ sehr dünn waren, vermochten jedoch den Druck von einigen Atmosphären auszuhalten, was die Bestimmung der spezifischen Wärme sowohl des festen wie auch des flüssigen Chlors zwischen — 80° und der Zimmertemperatur ermöglichte. Diese Zahlen, kombiniert mit der auf der Strecke — 108° bis — 80° absorbierten Wärme, erlaubten die Schmelzwärme dieses Elements abzuleiten. Keines der genannten Elemente wurde bis dahin in dieser Richtung untersucht; die zu gleicher Zeit von Richards und Jackson gefundene Zahl für Mangan bezog sich erstens bloß auf die Strecke — 188° bis + 20°; zweitens wurde sie erst nach der Beendigung der in Rede stehenden Versuche veröffentlicht. Die Zahlen für Brom, Jod und die Alkalimetalle publizierte Koref[1]) erst einige Monate nach der Veröffentlichung von Estreicher und Staniewski. Durch Vergleichung der diesbezüglichen Zahlen überzeugt man sich, daß die Zahlen von Koref mit denen von Estreicher und Staniewski ganz gut übereinstimmen, obwohl sie mit Hilfe eines ganz verschiedenen Kalorimetertypus ermittelt wurden; die Unterschiede überschreiten nie 1,5 %, sie überschreiten sogar gewöhnlich nicht einmal 1 % in der einen oder der anderen Richtung.

[1]) Ann. d. Phys. **36**, 49 (1911).

Beinahe alle der bisher besprochenen Arbeiten bezweckten direkt oder indirekt die Untersuchung der Abhängigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes von der Temperatur; diese Untersuchungen besaßen aber mehr oder weniger einen empirischen Charakter, wie denn dieses Gesetz überhaupt auf empirischem Wege aufgestellt worden ist; lange Zeit wußte man seine reelle und logische Begründung nicht nachzuweisen. Seit den frühesten Zeiten, noch vor Regnault, sah man ein, daß in diesem Gesetze etwas Tieferreichendes stecken muß; man war imstande, gewisse undeutlich auftretende Regelmäßigkeiten wahrzunehmen, sowohl im Verlaufe der spezifischen Wärme mit der Temperatur wie auch in den Abweichungen, doch bis beinahe in die letzten Jahre hinein vermochte man nicht durch mathematische Analyse der beobachteten Erscheinungen ihre Bedingungen und ihren Verlauf zu erklären.

Es hat zwar schon vor mehr als 40 Jahren Boltzmann[1]) auch diese Frage in Angriff genommen und kam auf Grund rein kinetischer Betrachtungen zum Resultat, daß die Atomwärme eines jeden Elementes $2 \cdot \frac{3}{2} R = 5{,}94$ betragen soll, doch konnte diese Theorie keine Erklärung für die zahlreichen und beträchtlichen Abweichungen von dieser Zahl liefern. Die Möglichkeit der quantitativen Behandlung der Frage lieferten erst die Erörterungen Einsteins[2]), welcher im Jahre 1907 nachwies, indem er die Plancksche Strahlungstheorie zur Modifizierung der kinetischen Wärmetheorie verwendete, daß die auf ein Grammäquivalent bezogene spezifische Wärme

$$c = 3 R n$$

betragen muß, worin n die Anzahl der Atome im Molekül, R dagegen wie gewöhnlich die Gaskonstante bedeutet. Drückt man sie in Grammkalorien für ein Atom aus, so erhält man $3 \cdot 1{,}98 = 5{,}94$. Die Einsteinsche Formel erlaubt zu verstehen, wie diese Atomwärme durch ultrarote Eigenfrequenzen des Elements beeinflußt wird, was die Abnahme der Atomwärme aller festen Körper im Falle einer genügenden Abkühlung bewirkt.

Ungefähr um dieselbe Zeit stellte Nernst[3]) sein neues Wärmetheorem auf, nach welchem bei chemischen Vorgängen ist

[1]) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **63**, 2. Abt., 731 (1871).

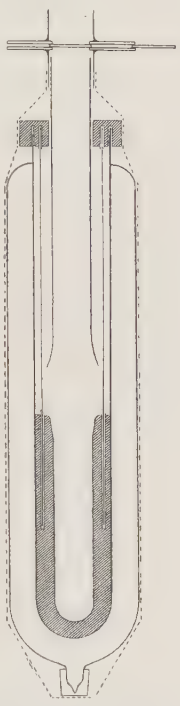
[2]) Ann. d. Phys. **22**, 180 (1907).

[3]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1906, Heft 1; Sitz.-Ber. d. preuß. Akad., 20. Dez. 1906; ferner Nernst, Applications of Thermodynamics to Chemistry, New York, Ch. Scribner, 1907; auch bei Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., 1911, S. 268 ff., Sackur, Thermochemie und Thermo-

$$\lim \frac{d A}{d T} = \lim \frac{d U}{d T} = 0 \text{ (für } T = 0);$$

d. h. bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes werden die maximale Arbeit, welche das System liefern kann (A), und die Änderung der totalen Energie des Systems (U) nicht nur einander gleich, sondern sie begegnen einander asymptotisch[1]). Um die Richtigkeit des Theorems rechnerisch zu prüfen, war es nötig, den Verlauf der Kurve der durch die Reaktion entbundenen Wärme zu kennen (d. h. der U-Kurve), wozu wiederum die Kenntnis der spezifischen Wärme chemischer Stoffe bis zu den niedrigsten erreichbaren Temperaturen erforderlich war.

Fig. 2.



Zahlreiche den Theorien von Einstein und von Nernst gemeinsame Punkte hatten zur Folge, daß Nernst und seine Schüler einerseits die theoretische Vervollkommnung der Einsteinschen Gleichungen[2]), anderseits die praktische Bestimmung der spezifischen Wärme fester Stoffe in Angriff nahmen, wobei sie sich bemühten, die Messungen bei möglichst tiefen Temperaturen auszuführen. Uns wird vor allem dieser zweite, experimentelle Teil der überaus wichtigen und interessanten Arbeiten von Nernst und seinen Schülern beschäftigen, der zur Konstruktion zweier Typen von Kalorimetern geführt hat.

Der erste Typus, ursprünglich von Nernst und Lindemann[3]) konstruiert, wurde in gewisser Beziehung von Koref[4]) verbessert; er arbeitet nach der Mischungs-

dynamik, Berlin, Springer, 1912, S. 305 ff.; Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem (diese Sammlung, Bd. XVII, Stuttgart, Enke, 1912).

[1]) Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 732 (1913).

[2]) Z. B. Lindemann, Phys. Zeitschr. **11**, 612 (1910); Derselbe, Verh. d. Deutschen physik. Ges. **13**, 488, 1107 (1911); Eucken, Ann. d. Phys. **34**, 185 (1911); Magnus u. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 269 (1910); Nernst u. Lindemann, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. 1911, 494; 1912, 1160; Dieselben, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 817 (1911); Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911); **19**, 513 (1913); vgl. auch Jüttner, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 139 (1911); Sackur, Ann. d. Phys. (4), **31**, 455 (1911). Über die neuere Formel von Debye siehe seine Arbeit in Ann. d. Phys. (4), **39**, 789 (1912). Die sehr reiche Literatur über diesen Gegenstand kann hier nicht in erschöpfender Weise angegeben werden.

[3]) Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wissensch., Physik.-math. Kl. 247, 1910.

[4]) Ann. d. Phys. **36**, 49 (1911).

methode; es ist dieses aber kein Wasser-, sondern ein Kupferkalorimeter. Seine Konstruktion ist die folgende (Fig. 2): Ein Kupferblock von etwa 400 g Gewicht paßt genau in ein zylindrisches Vakuumgefäß, und besitzt eine axial ausgebohrte Vertiefung, welche zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers bestimmt ist. Das Kupfer, welches ein vorzüglicher Wärmeleiter ist, nimmt rasch überall eine gleichmäßige Temperatur an, so daß das Rühren, welches in einem Wasserkalorimeter unumgänglich ist, hier zwar unmöglich, jedoch auch ganz entbehrlich ist. Die Temperatur des Blocks wird von Thermoelementen angegeben, welche in engen Glasröhrchen stecken; diese sind mit der leichtflüssigen Wood schen Legierung ausgefüllt und auch mittels dieser Legierung in engen Kanälen eingebettet, die zu diesem Zweck im Kupferblock ausgebohrt sind; dieses bezweckt einen erleichterten und beschleunigten Wärmeaustausch. Ähnlich und zu demselben Zwecke ist der ganze Kupferblock mittels einer geringen Menge Woodscher Legierung im Vakuumgefäß eingekittet. Die anderen Lötstellen der Thermoelemente sind in einen zweiten Kupferblock eingelassen, welcher das Vakuumgefäß von oben verschließt. Die Temperatur konnte mit großer Genauigkeit abgelesen werden, denn es kamen 10 Thermoelemente zur Verwendung, die hintereinander geschaltet waren, und der Ausschlag des Millivoltmeters wurde mittels einer Lupe abgelesen; da 1° etwa 20 Teilstriche entsprachen, die Temperaturänderung gewöhnlich 2—3°[1]) betrug und die Lupe eine Ablesung auf Zehntel-, ja Zwanzigstelteilstriche erlaubte, war es möglich, Temperaturunterschiede zu konstatieren, welche nur wenige Promille betrugen.

Diese ganze Vorrichtung, zusammen mit dem oberen Kupferblock, war in eine Hülle aus dünnem, wasserdicht verlötetem Kupferblech eingeschlossen, so daß es dadurch möglich war, sie in ein Bad von konstanter Temperatur (wie festes Kohlendioxyd, schmelzendes Eis) einzutauchen, wobei die oberen Lötstellen der Thermoelemente (Kupfer-Konstantan) während des Versuches eine konstante Temperatur besaßen; über das Badniveau ragte nur das Glasrohr heraus, welches im Hals des Vakuumgefäßes befestigt war und zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers diente, welcher dort auf die erwünschte Temperatur erwärmt oder abgekühlt werden sollte. Ließ es der Stoff zu, so wurde dem Körper (z. B. den Metallen) die zylindrische Form, etwa durch Abdrehen, erteilt, damit er in die erwähnte Bohrung des Kalorimeterblocks eng hineinpasse; für pulverige Substanzen, oder überhaupt für solche, die nicht in einer größeren kompakten Masse erhalten werden konnten, dienten Büchsen

[1]) Bei den Nernstschen Arbeiten; bei Koref 3—6°.

aus dünnem Silberblech, die durch einen Deckel dicht verschließbar waren. In beiden Fällen erlaubte eine enge Bohrung im Metallzylinder bzw. ein in die Mitte des Gefäßes eingelötetes Silberröhrchen, das Thermoelement hineinzustecken und mit seiner Hilfe jederzeit die Temperatur des Körpers genau abzulesen (= Anfangstemperatur).

Um den Körper zu erwärmen, wurde er im Inneren der Röhre auf einem Faden aufgehängt, und auf diese ein elektrisch geheizter Kupferblock aufgeschoben; um abzukühlen, wurde ein Vakuumgefäß aus Quarz, welches eine große Öffnung unten besaß, verwendet; durch die Öffnung ging eine Glasröhre, welche, nach Abdichtung, mittels flüssiger Luft oder Kohlendioxyd-Alkohol-Brei abgekühlt wurde; ein Glasgefäß würde dazu nicht verwendet werden können, denn durch die starke Abkühlung der inneren Wand, während die äußere ihre Temperatur kaum ändert, ziehen sich beide ganz ungleichmäßig zusammen, und nur ein Vakuumgefäß mit recht engem, spiral gewundenem Abflußrohr kann die dadurch bedingte Spannung vertragen, ohne zu springen; Quarz dagegen, dank seinem verschwindend kleinen Ausdehnungskoeffizienten, ist dieser Gefahr nicht ausgesetzt. Nachdem die erwähnte Glasröhre samt Inhalt auf die nötige Temperatur abgekühlt worden war, wurde diese Vorrichtung über das Kalorimeter gebracht, der aus der Figur ersichtliche Schieber geöffnet und der Körper an einem Faden in das Kalorimeter hineingesenkt.

Um das teure Quarzgefäß zu vermeiden, bediente sich K o r e f auch einer Vorrichtung, in welcher gewissermaßen die von T i l d e n mit der von B e h n kombiniert war: Der Körper wurde in einem Glasrohr untergebracht, welches oben und unten mit einem (durchlochten) Stopfen verschlossen war; dieses wurde in ein weites Reagenzglas hineingeschoben, welches ins Kältebad eingetaucht wurde. Um die Temperatur rascher auszugleichen, wurde durch diesen Kühler ein Strom trockenes Wasserstoffgas langsam durchgeleitet. Nach Einstellung der Temperatur wurde wie üblich die Vorrichtung über das Kalorimetergefäß gebracht und der Körper in dasselbe hineingelassen, was nur etwa 3 Sekunden in Anspruch nahm; der Körper erwärmte sich dabei nur in geringem Maße, der hierbei entstehende Fehler ließ sich jedoch leicht eliminieren, indem man von Zeit zu Zeit, wenigstens einmal täglich, den Apparat kalibrierte: bei höheren Temperaturen bediente man sich dabei des Wassers, bei niedrigen des Bleis, dessen spezifische Wärme genau ermittelt worden war; auf diese Weise ergab das Verfahren r e l a t i v e Resultate, bei welchen der erwähnte Fehler keine Rolle spielte.

Ein jeder Versuch dauerte 20—30 Minuten, nach welchen das

Kalorimeter wieder auf die Anfangstemperatur zu bringen war; hätte man dieses dem Kältebade überlassen wollen, so würde der Vorgang infolge von vorzüglicher Wärmeisolation zu viel Zeit in Anspruch nehmen; um ihn zu beschleunigen, wurde das Kalorimeter künstlich von innen abgekühlt bzw. erwärmt. Sehr zweckmäßig war es, abwechselnd erwärmende und abkühlende Versuche auszuführen, wobei also die thermischen Effekte einander aufhoben, so daß die Messungen unmittelbar aufeinander, ohne Unterbrechung, folgen konnten; so z. B. wenn man das Kohlendioxydbad benutzte, wurde in das Kalorimeter zuerst ein auf -190^0 abgekühlter Versuchskörper hineingebracht, darauf derselbe Körper, jedoch von gewöhnlicher Temperatur oder auf 0^0 abgekühlt; die Abkühlung des ersten Versuches wurde durch die darauffolgende Erwärmung des Kalorimeters nahezu kompensiert.

Die Resultate, welche mittels dieses Apparates erhalten worden sind, wurden in mehreren Abhandlungen niedergelegt[1]); während Lindemann bei höheren Temperaturen arbeitete, befaßte sich Koref mit Messungen bei Temperaturen unter 0^0. Die theoretische Diskussion der Ergebnisse gehört nicht in das Gebiet der vorliegenden Zusammenfassung: es genüge, hier anzudeuten, daß sie im allgemeinen sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, welche die oben erwähnten theoretischen Berechnungen liefern.

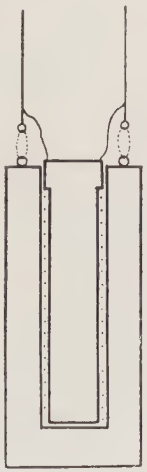
Der beschriebene Apparat ist imstande, sehr genaue Resultate zu geben, und hat den Vorteil, daß seine Handhabung wenig kompliziert ist, und, wie wir gesehen haben, die einzelnen Bestimmungen wenig Zeit in Anspruch nehmen. Er bedeutet einen großen praktischen Fortschritt im Vergleich mit den früheren Methoden, wenn auch diese bei sorgfältiger Arbeit ähnliche Resultate zu liefern imstande sind, was z. B. aus dem Vergleich der Zahlen von Koref mit denen von Estreicher und Staniewski hervorgeht, welche mit einem gewöhnlichen Wasserkalorimeter gearbeitet haben. Mit den früheren Apparaten besitzt er einen Mangel gemeinsam, welcher mehr theoretischer Natur ist, daß nämlich die mit demselben bestimmte spezifische Wärme einen Mittelwert auf der Strecke von etwa 100^0 vorstellt; er liefert also, ebenso wie das gewöhnliche Wasser- oder das Eiskalorimeter, keine wahre spezifische Wärme. Zum Zwecke der theoretischen Behandlung der von Einstein und von Nernst aufgeworfenen Fragen war es aber nötig, die wahren spezifischen Wärmen zu ermitteln, welche zwar durch Inter-

[1]) Nernst, Koref u. Lindemann, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. 1910, S. 247; Nernst, Journ. d. Phys. (4) **9**, 721 (1910); Koref, Ann. d. Phys. **36**, 49 (1911); Nernst, ebenda 397 (1911), usw.

polation aus einigen bekannten Punkten der Kurve rechnerisch abgeleitet werden können, ähnlich wie es z. B. von Behn (S. 372) und Giebe (S. 374) gemacht worden ist; doch ist ein solches Verfahren nicht zweckmäßig, weil durch dasselbe gewisse willkürliche Voraussetzungen über die Gestalt der Kurve eingeführt werden, während es sich eben darum handelt, den wahren Verlauf derselben zu ermitteln.

Um diesem Mangel abzuhelfen, konstruierte Eucken[1]) auf einen Vorschlag von Nernst einen ganz neuen Kalorimetertypus, welcher die spezifische Wärme eines beliebigen Körpers innerhalb so enger Temperaturgrenzen zu bestimmen erlaubt, daß die erhaltene Zahl als wahre spezifische Wärme gelten darf. Das Kalorimeter von Eucken wurde später von Nernst[2]) noch etwas modifiziert, welcher mit seiner Hilfe eine sehr große Zahl von Bestimmungen ausführte, die bis zur Siedetemperatur des Wasserstoffs reichen.

Fig. 3.



In diesem Apparate bildet der zu untersuchende Körper selbst das Kalorimeter; in einer solchen Umgebung, daß der Wärmeverlust infolge von Strahlung oder Konvektion auf ein Minimum beschränkt ist, wird der Körper um einige Grade mittels einer Platinspirale erhitzt, durch welche eine genau definierte Menge elektrischer Energie durchgeleitet wird; vor und nach dem Versuche wird die Temperatur mit Hilfe derselben Spirale, welche also jetzt als ein Widerstandsthermometer dient, gemessen.

Es kamen drei Arten von Kalorimetergefäßen zur Verwendung.

Handelte es sich um Metalle, dann konnte man sich, ihrer guten Wärmeleitung wegen, direkt eines Blocks aus dem fraglichen Metall bedienen; der Block besaß eine axiale Bohrung (Fig. 3), in welche ein aus demselben Metall verfertigter Dorn locker hineinpaßte. Dieser innere Dorn war mit dünnem paraffinierten Papier zum Zwecke der Isolation bedeckt; darauf wurde die Heizspirale gewickelt, und alles mit Hilfe von Paraffin im Metallblock eingebettet.

Schlechte Wärmeleiter, wie Salze, Metalloide usw. wurden in ein Silbergefäß gefüllt, dessen Einrichtung im Prinzip mit der des eben beschriebenen Blocks identisch war: in die Silberbüchse war ein Silberrohr innen koaxial eingelötet, welches die Platinwicklung trug; diese

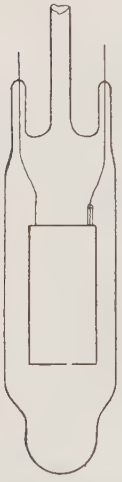
[1]) Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1910).

[2]) Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. 1910, 262; Ann. d. Phys. **36**, 395 (1911).

war zum Teil mittels Schellack, zum Teil mittels Aspinallack und Seidenpapier isoliert. Das eine Ende des Platindrahtes war an das Silbergefäß gelötet, das andere aber gelangte nach außen durch eine kurze und enge Platinröhre, in welche es luftdicht und isolierend mittels Emailglas eingeschmolzen war. Der Wärmeaustausch verlief sehr rasch, wenn die Silberblechbüchse innen Luft oder ein anderes Gas enthielt; bei gewöhnlichen Versuchen, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt wurden, reichte es aus, bei dem Verlöten der Büchse die Luft darin zurückzulassen; im Falle der Abkühlung mittels flüssigen Wasserstoffs war es nötig, die Luft durch dieses Gas zu ersetzen.

Zu den Versuchen mit flüssigem Wasserstoff wurde aber von Nernst hauptsächlich die dritte Art von Gefäßen verwendet, die prinzipiell von den eben beschriebenen nicht verschieden waren; der einzige Unterschied bestand lediglich darin, daß die Silberbüchse kleiner und die Platinspirale außen auf sie aufgewickelt war, was die Konstruktion wesentlich erleichterte, da es nicht nötig war, die Spirale im Innern der Büchse abzudichten. Um den Wärmeverlust möglichst zu verringern, wurde noch eine Schicht von Silberfolie darauf gewickelt, welche, des besseren Wärmekontaktes wegen, an den Rändern mit der Büchse verlötet war.

Fig. 4.



Wie auch die Form des Kalorimeters war, immer wurde es in ein birnförmiges Glasgefäß (Fig. 4) eingeschlossen, das oben eine Röhre besaß, durch welche es evakuiert werden konnte. Von der sorgfältigen Evakuierung hängt das richtige Funktionieren des Apparates ab: ähnlich wie bei den Vakuumgefäßen die Versilberung und das Evakuieren des Mantelraumes schützt auch hier die äußere Oberfläche des polierten Metalls bzw. der Silberfolie sowie das Vakuum das Kalorimeter vor Temperaturschwankungen unter dem Einfluß der Umgebung. Um das höchste Vakuum zu erreichen, bediente sich Nernst der Gaedeschen Rotationsluftpumpe sowie eines Glasgefäßes mit frisch und sehr stark ausgeglühter Kokosnußkohle, welche mittels flüssiger Luft bzw. flüssigen Wasserstoffs abgekühlt wurde; eine solche Vorrichtung liefert bekanntlich beinahe momentan das höchste Vakuum. Hierbei begegnet man aber einer Schwierigkeit, welche ein rasches Erreichen des höchstgradigen Vakuums verhindert: alle Luftpumpen, also auch die von Gaede, evakuieren bekanntlich nicht bis zu einer Konzentration der Gasmasse, sondern bis zu einem Grenzdrucke. Arbeitet man bei gewöhnlichen Temperaturen, so ist

die Erreichung jenes niedrigen Grenzdruckes auch von einer sehr bedeutenden Abnahme der Konzentration der Gasmoleküle begleitet; anders ist es jedoch bei äußerst niedrigen Temperaturen, wo auch unter einem niedrigen Drucke die Konzentration nicht so gering ist, wie wir uns unwillkürlich vorstellen; durch diesen Umstand ist auch eine bedeutend weniger vollkommene Wärmeisolierung bedingt als bei gewöhnlicher Temperatur unter demselben Drucke. Dieser Umstand ist von um so größerer Bedeutung, als bei solchen Temperaturen die Wärmekapazität der untersuchten Substanzen außerordentlich abnimmt, wodurch auch eine schwache Wärmeleitung eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur zur Folge haben kann.

Anderseits übt aber diese Abnahme der Wärmekapazität einen günstigen Einfluß auf den Verlauf der Versuche: durch denselben gleichen sich die Temperaturunterschiede durch Leitung außerordentlich rasch aus, und die Bestimmungen lassen sich bei den niedrigsten Temperaturen aus diesem Grunde besser ausführen als bei höheren oder bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Verlauf eines Versuches war der folgende:

Nachdem das Kalorimeter in die Glasbirne eingeschlossen worden war, wurde es in einem Gefäß mit dem Kältebade (z. B. mit flüssiger Luft) untergebracht, wo der Druck verändert werden konnte, indem man, wie bei Versuchen mit verflüssigten Gasen üblich, den Dampf wegpumpte und die Temperatur auf diese Weise erniedrigte. Die Glasbirne enthielt bei Versuchen mit flüssigem Wasserstoff Wasserstoffgas unter einem Drucke von etwa 1 cm, sonst würde das Kalorimeter die Badtemperatur nicht rasch genug annehmen können. Die Kalorimetertemperatur wurde kontrolliert, indem man ab und zu den Widerstand der Platinspirale bestimmte. Ergab sich dabei, daß der Körper beinahe auf die Badtemperatur abgekühlt ist, so wurde die Glasbirne aufs sorgfältigste durch Anwendung der bereits besprochenen Hilfsmittel evakuiert. Schließlich wird der Widerstand konstant; nun wird durch die Heizspirale ein Strom von bekannter Intensität durchgelassen, dessen Spannung jede halbe Minute abgelesen wird. Nach einigen Minuten wird der Strom unterbrochen, und beinahe unmittelbar darauf läßt sich der Widerstand des Drahtes bestimmen, denn die Temperatur gleicht sich nahezu unverzüglich aus. Die Änderung des Widerstandes von Platin mit der Temperatur ist genau bekannt; dazu war der Draht in den Temperaturen des schmelzenden Eises, des siedenden Kohlendioxydes, Sauerstoffs und Wasserstoffs sowie den mit Hilfe dieser verflüssigten Gase erreichbaren Zwischentemperaturen geeicht. Auf diese Weise läßt sich

aus dem abgelesenen Widerstande unmittelbar die Temperatur bzw. ihr Anstieg ableiten; die abgelesene mittlere Spannung und die bekannte Stromintensität sowie die Dauer des Versuches liefern Daten, aus welchen sich die in der Heizspirale entbundene Wärmemenge direkt ergibt, von welcher noch Korrektionen wegen der Wärmekapazität des Isolationsmaterials, der Zuleitungsdrähte und so weiter abzuziehen sind. Wird dieses durch den Temperaturanstieg und die Masse des verwendeten Körpers dividiert, so erhält man die spezifische Wärme, welche den Mittelwert innerhalb eines oder einiger weniger Grade darstellt.

Wir sehen aus dieser Schilderung eines Versuches, daß eine Korrektion, welche bei Arbeiten mit dem Wasserkalorimeter eine immerwährende Schwierigkeit bietet, gar nicht berücksichtigt wird, nämlich der Einfluß der wärmeren Umgebung; denn das Prinzip des Kalorimeters, nämlich die vollkommene Wärmeisolierung mittels des weitestgehenden Vakuums, bewirkt, daß jene Korrektion gar nicht in Betracht kommt. Wenn auch theoretisch angenommen werden muß, daß eine solche Korrektion besteht, so läßt sie sich praktisch nicht konstatieren, denn, nachdem die Temperatur konstant geworden ist, läßt sich während des Verlaufes einer Viertelstunde und darüber keine Temperaturänderung wahrnehmen (z. B. in dem von Nernst ausführlich angegebenen Versuche mit Blei, Ann. d. Phys. **36**, 405 [1911]); um so weniger würde sich eine solche während eines Versuches konstatieren lassen, welcher bloß 3—4 Minuten dauert. In höheren Temperaturen läßt sich der Einfluß der Umgebung immer mehr verspüren, so daß nach Eucken[1]) die Zimmertemperatur ungefähr die obere Grenze bildet, bis zu welcher sich dieser Kalorimetertypus mit Vorteil verwenden lassen wird.

Die Resultate der Messungen, welche von Nernst mit Hilfe dieses Kalorimeters ausgeführt worden sind, und zwar bei den niedrigsten mit Hilfe des flüssigen Wasserstoffs erreichbaren Temperaturen, sind überaus interessant und wichtig. Es würde den Zweck der vorliegenden Schilderung überschreiten, diese Ergebnisse in ihren Einzelheiten diskutieren zu wollen; man würde auf diese Weise auf das Gebiet einer allgemeinen Theorie des festen Aggregatzustandes geraten, zu welcher nach Nernst[2]) seine Untersuchungen die erste Vorarbeit bilden. Es genüge nur zu erwähnen, daß wahrscheinlich auf ihrer Grundlage sich die wich-

[1]) Physik. Zeitschr. **10**, 588 (1909).
[2]) Ann. d. Phys. **36**, 436 (1911).

tigsten Eigenschaften der festen Körper (Wärmeleitung, thermische Ausdehnung, Zusammendrückbarkeit, Dampfspannung) aus einfachen Prinzipien ableiten lassen werden. Unmittelbar aber bestätigen die Untersuchungen von Nernst qualitativ die Theorie von Einstein, wenn sich auch seine Formel zur quantitativen Prüfung nicht eignet; ihre von Nernst und Lindemann modifizierte Form gibt vollständig und quantitativ den Verlauf der spezifischen Wärme wieder, worin die Quantentheorie von Planck und Einstein eine wesentliche Stütze findet.

Was die von Nernst erhaltenen Zahlen anbelangt, so ist — abgesehen von ihrer theoretischen Deutung — die Konstatierung einer überaus raschen Abnahme der spezifischen Wärme sämtlicher Körper, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt nähert, äußerst interessant. Sogar das Blei, dessen spezifische Wärme sich nur langsam und beinahe linear ändert, verhält sich nach Überschreitung von -200^0 anders, indem die spezifische Wärme, wie bereits früher erwähnt (S. 364), sehr rasch abnimmt. Andere Elemente, welche bereits bei mehr zugänglichen Temperaturen ihre spezifische Wärme rasch verkleinern, tun dieses bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs in geradezu heftiger Weise. Daß der Ausdruck „heftig" nicht übertrieben ist, läßt sich durch einige Beispiele belegen:

Schwefel (rhombisch) .	Temp.	-71^0	Atomwärme	4,88
	„	-190^0	„	2,68
	„	-216^0	„	2,06
	„	$-250{,}4^0$	„	0,96
Kupfer	Temp.	-185^0	Atomwärme	3,38
	„	$-239{,}6^0$	„	0,538
	„	$-249{,}5^0$	„	0,223
Aluminium	Temp.	$-184{,}7^0$	Atomwärme	2,62
	„	$-240{,}6^0$	„	0,25
Zink	Temp.	$+1^0$	Atomwärme	5,90
	„	-179^0	„	4,55
	„	$-211{,}2^0$	„	3,25
	„	$-239{,}9^0$	„	1,25
Silber	Temp.	-65^0	Atomwärme	5,92
	„	-187^0	„	4,35
	„	$-219{,}2^0$	„	2,90
	„	-238^0	„	1,58

Am interessantesten sind die Resultate, welche mit Kohlenstoff erhalten worden sind. Es war bereits seit langer Zeit bekannt (S. 354), daß seine Atomwärme bei gewöhnlicher und sogar bei erhöhter Temperatur dem Gesetze von Dulong und Petit nicht folgt. Nun findet Nernst für die extrem niedrigen Temperaturen:

Graphit	Temp. — 185,5°	Atomwärme 0,32
	„ — 214,2°	„ 0,14
	„ — 234,9°	„ 0,07
	„ — 244,3°	„ 0,06
Diamant	Temp. — 53°	Atomwärme 0,72
	„ — 181°	„ 0,03
	„ — 186,5°	„ 0,03
	„ — 234,05° bis — 226,8°	„ 0,00
	„ — 249,7° bis — 232,6°	„ 0,00

Mit anderen Worten: es fällt der Zahlenwert für die Atomwärme des kristallisierten Kohlenstoffs, speziell des Diamantes, noch innerhalb der den Messungen leicht zugänglichen Temperaturgebiete auf jedenfalls weniger als ein Tausendstel des Wertes, den das Dulong-Petitsche Gesetz verlangen würde; der Energieinhalt wird auf diesem Gebiete verschwindend klein, und der Begriff der „Temperatur" verliert bereits in einer Entfernung von etwa 50° vom absoluten Nullpunkt seine Bedeutung für den Diamant sowie wahrscheinlich auch für andere Substanzen bei entsprechend niedrigerer Temperatur. Diese Verhältnisse gibt die beigefügte Figur 5 in graphischer und anschaulicher Form wieder.

Es wären noch einige Arbeiten zu nennen, welche mittels desselben Apparates ausgeführt worden sind.

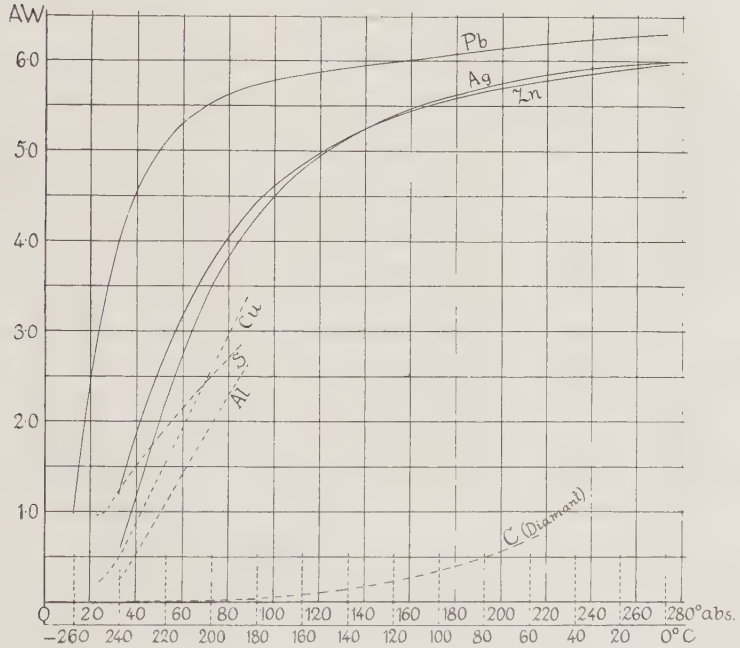
Eucken[1]) bestimmte die Molekularwärme des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen, bis 35° abs., wobei als Kühlungsmittel flüssiger Wasserstoff verwendet wurde. Höhere Temperaturen wurden mittels anderer Badflüssigkeiten, wie z. B. mittels flüssigen Sauerstoffs erzielt. Den Anlaß zur Untersuchung gab der Umstand, daß sich der Wasserstoff wegen der geringen Masse des Moleküls sehr gut eignen würde, um an ihm nachzuweisen, daß auch der durch die Rotationsbewegung bedingte Anteil der Molekularwärme eines Gases einen Abfall bei tiefen Temperaturen zeigen muß, der indessen als weniger steil als bei festen Körpern zu erwarten war.

[1]) Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. S. 141. Berlin 1912.

Der Wasserstoff besitzt nun bereits bei Zimmertemperatur eine merklich geringere Molekularwärme als Luft; bei tiefen Temperaturen lagen aber keine direkten Messungen vor. Eucken führte sie nun mit Hilfe einer Vorrichtung aus, die auf dem gleichen Prinzip beruhte, wie die von Nernst (s. oben) für feste Körper verwendete.

Das Gas befand sich unter Druck in einem kleinen Stahlgefäß von beinahe 40 ccm und von 0,5 mm Wandstärke; das Gefäß war möglichst sorgfältig thermisch isoliert. Das Einfüllen des Gases geschah

Fig. 5.



mittels einer Neusilberkapillare, deren Fassungsraum gegen den Fassungsraum des Stahlgefäßes zu vernachlässigen war. Zum Heizen diente eine elektrisch erwärmte Konstantandrahtspirale, zur Temperaturmessung ein Platindrahtwiderstand; durch diese Trennung des Heiz- und des Thermometerdrahtes wurde die Apparatur nicht nennenswert komplizierter, jedoch bedeutend leichter zu handhaben gemacht, wodurch auch die Genauigkeit der Messungen indirekt erhöht wurde. Das Stahlgefäß wurde, wie gewöhnlich, in einem evakuierbaren Glasgefäß untergebracht.

Die Versuche ergaben, daß die auf den idealen Gaszustand reduzierte

Molekularwärme bei sinkender Temperatur zunächst stark abfällt, daß sie unterhalb von 60° abs. konstant wird und 3 kal. beträgt, was der Molekularwärme einatomiger Gase entspricht; daß ferner die Molekularwärme bei konstantem Volum des Wasserstoffs von der Dichte abhängt, und daß dieser Einfluß bei tiefen Temperaturen größer ist als bei höheren.

Der Verlauf der Molekularwärme des Wasserstoffs ließ sich auch theoretisch berechnen, sei es mittels der Planck-Einsteinschen, sei es mittels der Nernst-Lindemannschen Formel; doch erwies sich der tatsächlich beobachtete Verlauf als nur qualitativ durch die Berechnungen wiedergegeben.

Des Apparates von Eucken-Nernst bediente sich auch Pollitzer, welcher in zwei Abhandlungen[1]) seine Messungen der spezifischen Wärme von Zink und von Quecksilber sowie von einigen Salzen und Eis veröffentlichte. Es wurde die Nernstsche Arbeitsweise beibehalten, nur war der Apparat insofern abgeändert, daß die Glasbirne durch einen Schliff verschließbar war, was das Zuschmelzen derselben bei einem jeden Versuche entbehrlich machte. Dieser Schliff war mit einer Dichtungskappe versehen, die mit Marineleim angekittet und mit Paraffinöl (für die Temperatur von $-80°$) bzw. mit darüber geschichtetem Pentan (für die Temperatur der flüssigen Luft) gefüllt war. Diese Art von Dichtung hat sich vollkommen bewährt; sie schützte den Schliff auch vor allzuraschem Temperaturwechsel beim Abkühlen und vor dem dadurch bewirkten Springen des Gefäßes.

Die erste Arbeit bezieht sich auf Messungen der spezifischen Wärme bis zur Temperatur der flüssigen Luft; die zweite steigt bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs herunter, unter Beibehaltung derselben Apparatur. Es wurde auch die Schmelzwärme des Quecksilbers bestimmt, wovon im letzten Kapitel Näheres gesagt wird; die Abhandlungen bezwecken aber in erster Linie die Verwertung der erhaltenen Resultate zur Berechnung elektromotorischer Kräfte mit Hilfe des Nernstschen Theorems, wobei das Clarksche Element, sowie einige andere analoge einer Neuberechnung unterzogen wurden. Die Berechnungen stimmen mit den neueren experimentellen Bestimmungen der Bildungswärme der berücksichtigten Salze vollkommen befriedigend überein.

Der Umstand, daß die Temperatur des Kalorimeterkörpers im

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911); **19**, 513 (1913).

Nernst-Eucken schen Apparate sich aus der Widerstandsmessung ergibt, erfordert eine genaueste Kenntnis der Änderung des elektrischen Widerstandes im Bereiche der extrem tiefen Temperaturen. Da außerdem der Widerstand unter diesen Bedingungen äußerst geringe Beträge erreicht, so ist ein kleiner Fehler in dieser Richtung von großem Einfluß auf die Temperaturbestimmung. Um diese Schwierigkeit womöglich zu vermeiden, konstruierten Lindemann und Schwers[1]) eine Modifikation der Eucken schen Form; der untersuchte Körper befand sich in Form von grobem Pulver im Innern eines Wasserstoff- bzw. Heliumthermometergefäßes, und die Temperatur wurde aus der Druckänderung ermittelt. Dieses Verfahren, welches sich (wegen des Verschwindens des elektrischen Widerstandes) speziell für Versuche bei der Temperatur des flüssigen Heliums eignen würde, liefert Resultate, welche mit den Nernst schen Zahlen in gutem Einklang stehen; nur dürfen dabei keine feingepulverten Substanzen verwendet werden, da solche in sehr tiefen Temperaturen ein großes Gasabsorptionsvermögen besitzen, wodurch die abgelesenen Druckänderungen der Temperatur gar nicht entsprechen.

Im Kalorimeter von Nernst-Eucken gewann die Wissenschaft ein mächtiges Instrument, welches bedeutend exakter ist als die bisher gebrauchten, wenn es auch scheint, daß es mit Vorteil nur für tiefe Temperaturen verwendet werden kann. Es zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß es die spezifische Wärme innerhalb so enger Grenzen mißt, daß sie als wahre spezifische Wärme gelten kann, im Gegensatz zum Wasser- (Kupfer-, Eis-) Kalorimeter, welches nur die mittlere spezifische Wärme, oft auf einer Strecke von 100° oder sogar 200° liefert. Sollte sich die Verwendung dieses Kalorimeters nicht allgemein einbürgern, so dürfte das dadurch verursacht werden, daß das Verfahren komplizierte und kostspielige Apparatur erheischt, und aus diesem Grunde wird es wohl das einfache und billige Wasserkalorimeter nicht aus dem allgemeinen Gebrauche verdrängen; für Präzisionsmessungen, besonders in den niedrigsten Temperaturen, wird sich in der Zukunft die Verwendung des Nernst-Eucken schen Kalorimeters kaum vermeiden lassen, um so mehr als es die spezifische Wärme direkt mißt, während ein Wasser- und ähnliches Kalorimeter sie aus der Differenz bestimmt, was wegen der verschwindend kleinen Beträge für die spezifischen Wärmen bei niedrigen Temperaturen enorm große prozentische Fehler verursachen würde.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 766 (1913).

Im Verlaufe der letzten Monate wurden noch einige Arbeiten veröffentlicht, bei welchen man sich entweder einer Flüssigkeits- oder eines Gasverdampfungskalorimeters bediente.

Jenkin und Pye[1]) untersuchten das chemische Verhalten des Kohlendioxyds bei niedrigen Temperaturen und bestimmten dabei, von den kalorimetrischen Größen, die Verdampfungswärme, die ganze Wärme der Flüssigkeit und die spezifische Wärme des Gases. Das von ihnen verwendete Verfahren ist ein von den bisher geschilderten ganz verschiedenes; es beruhte, um das Prinzip anzugeben, darauf, daß ein Strom Kohlendioxyd unter Druck zwischen einem Kompressor, zwei Wägeflaschen, einem oder zwei Drosselventilen und schließlich einem oder zwei Kalorimetern (welche eventuell als Thermostaten verwendet werden) zirkulierte. Je nach den Druck- und Temperaturbedingungen wurde das Kohlendioxyd als Flüssigkeit oder aber als Gas durch die Ventile und die Kalorimeter durchgetrieben. Im ersten Fall entspannte sich die Flüssigkeit beim Durchgang durch das Drosselventil, ein Teil davon verflüchtigte sich unter Temperaturerniedrigung und der Rest verdampfte beim Durchströmen der im Kalorimeter untergebrachten Spirale. Die Menge der hierzu nötigen Wärme wurde auf elektrischem Wege ermittelt, indem die Kalorimetertemperatur durch eine elektrische Heizspirale konstant gehalten wurde: die Verdampfungswärme wurde also durch den leicht zu messenden elektrischen Strom geliefert. Als Kalorimeterflüssigkeit diente starke Kalziumchloridlösung oder denaturierter Spiritus; da die Temperatur konstant war, so war die Kenntnis der spezifischen Wärme der Badflüssigkeit nicht erforderlich. Die Temperaturen (des Gasstromes und des Kalorimeters) wurden ebenfalls auf elektrischem Wege ermittelt, und zwar die des Gasstromes mittels Thermoelemente, die des Kalorimeters durch Messung des Widerstandes der Heizspirale. Um die Menge des verwendeten Gases zu bestimmen, wurde es im Laufe des Versuches gewogen, und zwar so, daß die Stahlflaschen, in welche das Kohlendioxyd vom Kompressor gelangte, mit Hilfe eines Gegengewichts kompensiert um eine normale Lage mit einem kleinen Spielraum oszillieren konnten. Beim Versuch wurde an die Flasche ein Pfundgewicht angehängt, wodurch sie etwas sank; wurde durch Ausströmen des Gases das ursprüngliche Gewicht und dadurch die ursprüngliche Lage wieder erreicht, so wurde ein Kontakt geschlossen und es ertönte ein Glockensignal, worauf von neuem ein Pfundgewicht angehängt wurde; auf diese

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **213** A, 67 (1913).

Weise wurde also das Kohlendioxyd im Laufe des Durchströmens gewogen.

Wurde die Temperatur höher genommen, als dem verwendeten Drucke entsprach, so ging das Dioxyd in Form von Gas durch das Kalorimeter; unter solchen Umständen konnte die spezifische Wärme des Kohlendioxyddampfes bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen, aber konstanten, Drucken (C_p) gemessen werden.

Die Versuche von Jenkin und Pye, die recht schwer auszuführen waren und viel Arbeit erforderten, erstrecken sich bis -50^0; es wurden dabei direkt die folgenden Größen gemessen: die Verdampfungswärme, die ganze Wärme der Flüssigkeit, die spezifische Wärme des Gases, die Dilatation und die Elastizität der Flüssigkeit, der Joule-Kelvinsche Effekt für die Flüssigkeit, sowie auch die Sättigungsdrucke des Kohlendioxyds. Daraus konnten rechnerisch abgeleitet werden: das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes und die spezifische Wärme unter konstantem Drucke. Wir sehen, daß die Arbeit ein reiches Zahlenmaterial enthält; leider ist es nicht direkt verwendbar, da die Autoren sich konsequent der englischen Maße bedienen und die Gewichte in Pfund und Unzen, die Drucke nicht in den internationalen Atmosphären, sondern in englischen Pfund pro Quadratzoll angeben; ja sogar ganze Tabellen nichtenglischer Forscher (Cailletet, Amagat, Mollier, Regnault usw.) rechnen sie sämtlich auf englische Maße und Gewichte um.

Dewar[1]) vervollkommnete sein Wasserstoffverdampfungskalorimeter (s. S. 363) und erteilte ihm eine Form, welche an den Apparat von Barschall (s. S. 364) erinnert. In demselben führte er Bestimmungen der mittleren spezifischen Wärme von 53 Elementen aus, und zwar zwischen dem Siedepunkt des Stickstoffs und dem des Wasserstoffs.

Das zylindrische Kalorimeter-Vakuumgefäß befindet sich in einem weiteren Vakuumgefäß, welches ebenfalls flüssigen Wasserstoff enthält. Der sehr lange Hals des Kalorimeters ist in seinem oberen Teile von einem Vakuumgefäß aus Quarzglas umgeben, welches mit flüssigem Stickstoff beschickt wird. Dieser Teil des Halses dient als Vorkühlungsraum für die untersuchten Körper, welche darin etwa 15 Minuten verbleiben und dann mittels einer Fallvorrichtung in das Kalorimeter hineingeworfen werden. Der entweichende Wasserstoff wird in einem kleinen gläsernen Glockengasometer über Wasser gesammelt und darauf in eine

[1]) Proc. Roy. Soc. **89** A, 158 (1913).

Meßbürette übergeführt. Aus der Menge des verdampften Wasserstoffs, sowie unter Voraussetzung der Kenntnis der Verdampfungswärme dieser Flüssigkeit läßt sich wie oben die spezifische Wärme der untersuchten Substanz ableiten; oder aber man kann ohne Kenntnis jener Konstante die Messungen auf eine normale Vergleichssubstanz beziehen, deren spezifische Wärme genau bekannt ist. Diese zweite Methode wurde von D e w a r bei Versuchen mit Luftverdampfungskalorimeter verwendet, wobei Blei als Normalsubstanz diente. Bei Versuchen mit Wasserstoffverdampfungskalorimeter bediente er sich der ersteren Methode, und zwar wurde eine Formel

$$S = \frac{V}{L\,T}$$

verwendet.

(S = spezifische Wärme der untersuchten Substanz,
V = das bei dem Versuche entwickelte Wasserstoffvolumen,
T = Temperaturabfall,
L = Volumen des durch 1 kal. verdampften Wasserstoffs.)

L läßt sich aus der Kenntnis der Verdampfungswärme ableiten und ist eine konstante Größe; unter den Versuchsbedingungen ist auch T konstant, man kann also die Formel schreiben:

$$S = V.\,K$$

Der Temperaturabfall beträgt 57,5°, L ist gleich 97,05 ccm, und daraus $S = V.\,0{,}0001792$.

Diese äußerst einfache Formel setzt aber die genaue Kenntnis der Verdampfungswärme des Wasserstoffs voraus; D e w a r bestimmte dieselbe bereits im Jahre 1905 zu 122,92 kal. Wir werden weiter unten sehen, daß diese Zahl nicht richtig sein kann; tatsächlich ergibt sich aus den noch 1911 veröffentlichten Messungen von K e e s o m, daß diese Konstante bloß 110 kal. beträgt. D e w a r berücksichtigt die Arbeit von K e e s o m nicht, doch sieht er sich genötigt, seine frühere Zahl zu modifizieren, indem er die Verdampfungswärme des Wasserstoffs mit Hilfe von G i b b s schen Gleichungen aus den Dampfdrucken ableitet und dabei die mittlere Zahl 115 kal. erhält. Seinen früheren experimentellen Bestimmungen nicht trauend, nimmt er diese berechnete Zahl als Basis zur Ermittlung der Konstante in seiner Formel; sie ist aber noch um etwa 5 % zu groß im Vergleich mit der in hohem Grade zuverlässigen Zahl von K e e s o m, und die daraus abgeleiteten spezifischen Wärmen sind auch in demselben Verhältnis unsicher.

Dewar vergleicht die von ihm aus dem neuen Werte der Verdampfungswärme abgeleitete spezifische Wärme des Bleis mit der von Nernst direkt bestimmten; doch da Nernst Daten für wirkliche spezifische Wärmen angibt, so mußten sie auf den mittleren Wert für die Strecke -190^0 bis $-252{,}5^0$ umgerechnet werden. Dewar gibt als Resultat die Zahl 5,18 als mittlere Atomwärme an, doch liegt offenbar ein Rechenfehler vor, da aus den Nernstschen Zahlen der Wert 4,79 folgt, also um etwa 8 % weniger. Diese Zahl ist auch um $3^1/_2$ % geringer als die von Dewar aus der Verdampfungswärme des Wasserstoffs abgeleitete. Stellt man alle diese Umstände zusammen, so kann man sich dem Gefühl nicht entwehren, daß das große Zahlenmaterial der Dewarschen Abhandlung bloß mit Reserve angenommen werden darf, wenn auch das interessanteste Resultat der Arbeit dadurch qualitativ nicht geändert wird; es zeigt sich nämlich, daß die mittlere Atomwärme zwischen dem Siedepunkt des Stickstoffs und dem des Wasserstoffs eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Die Kurve, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, ist in ihrer Form der Lothar Meyerschen Atomvolumenkurve ähnlich: ebenso wie diese weist sie bei den Alkalimetallen Maxima, gegen die Mitte der Perioden aber Minima auf. Es würde sehr interessant sein, den Verlauf der Atomwärmekurven in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung der wahren — nicht der mittleren — Atomwärmen mit Hilfe des Nernst-Euckenschen Kalorimeters zu untersuchen, um so mehr, als die von Dewar entworfene Kurve den Zahlen in seiner Tabelle in vielen Fällen nicht entspricht.

Es wäre noch zu erwähnen, daß neulich Jackson[1]) die spezifischen Wärmen von 11 Salzen und von Eis zwischen den Temperaturen -188^0 und $+22^0$, sowie -78^0 und $+22^0$ mit Hilfe des bereits oben beschriebenen Kalorimeters (S. 377) bestimmte.

II. Bestimmungen der Verdampfungswärme.

Während die Bestimmung der spezifischen Wärme in tiefen Temperaturen eine lange Reihe von Forschern aufweisen kann, welche sorgfältig die kalorimetrischen Methoden ausgearbeitet und Instrumente konstruiert haben, deren Präzision auf der Höhe des jetzigen Standpunktes der Wissenschaft steht, befindet sich die Bestimmung der Verdampfungs-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1470 (1912).

wärme bei tiefen Temperaturen erst in den ersten Stadien der Entwicklung. Die Verdampfungswärme von Körpern, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sind, fällt bisher nicht in das Gebiet der Experimentalarbeiten bei niedrigen und sehr niedrigen Temperaturen; die Dampfspannung sinkt nämlich so sehr, daß der Verdampfungsvorgang zu langsam verlaufen würde, um zu erlauben, die dabei gebundene Wärme experimentell zu bestimmen. Die bisherigen Messungen beschränken sich also ausschließlich auf Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind; auch befaßt sich die Mehrzahl der einschlägigen Arbeiten mit nur zwei Gasen, nämlich den beiden Hauptbestandteilen der Luft.

Wenn wir uns bloß auf diejenigen Bestimmungen beschränken, welche mindestens unterhalb der Temperatur 0° ausgeführt worden sind, so kommt chronologisch die erste Stelle Favre und Silbermann[1]) zu, welche bereits im Jahre 1853 die erste Verdampfungswärme eines verflüssigten Gases, und zwar des Schwefeldioxyds, welches unter gewöhnlichem Drucke siedete, gemessen hatten. Zu diesem Zwecke diente ihnen ein Quecksilberkalorimeter, dessen Konstruktion der des wenige Jahre darauf von Bunsen angegebenen Eiskalorimeters recht analog war. Es war dieses eine Glaskugel von etwa 1 Liter Inhalt, welche mit Quecksilber gefüllt war und ein schief von der Seite eingeführtes Reagenzrohr mit der Mündung nach außen befestigt enthielt; dieses Rohr war aus Eisen oder Platin und diente zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers. In die andere Seite der Kugel war eine Glaskapillare eingelassen, in welcher sich der Quecksilbermeniskus entsprechend den Temperaturänderungen verschob. Um die Messung auszuführen, wurde der untersuchte Körper in das Innere des Reagenzrohres eingeführt, und aus der Verschiebung des Meniskus in der Kapillare wurde die thermische Änderung zahlenmäßig abgeleitet.

Einundzwanzig Jahre darauf veröffentlichte Favre[2]) allein die Resultate der Messungen der Verdampfungswärme des Stickoxyduls, des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds. Die Einzelheiten der Versuche werden von Favre nicht angegeben; er gibt nicht einmal an, bei welcher Temperatur das Gas verdampfte, doch darf man wohl annehmen, daß es die normalen Siedetemperaturen waren, also — 89° für das Stickoxydul, — 78° für das Kohlendioxyd, schließlich — 10° für das Schwefeldioxyd. Daß die Methode keineswegs genau sein konnte,

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **36**, 1—47 (1853) [Zeichnung]; ebenda (3) **37**, 470 (1853) [Beschreibung der Versuche].

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **1**, 249 (1874).

beweist unter anderem die Zahl für dieses letztere Gas: sie betrug in der ersten Arbeit 94,56 kal., in der zweiten 88,2 kal.; Favre erklärt aber diesen beträchtlichen Unterschied gar nicht.

Es verstrichen von neuem 21 Jahre, bis eine neue Messung der Verdampfungswärme eines Gases ausgeführt wurde, und zwar eines beinahe vollkommenen Gases, des Sauerstoffs. Es war Dewar[1]), welcher mit Hilfe des bereits (S. 359) beschriebenen Apparates sie bestimmte, indem er in denselben eine bekannte Menge Quecksilber eintropfen ließ und die Masse des verdampften Gases volumetrisch maß. Es wurde schon früher hervorgehoben, daß dieses Verfahren keineswegs richtige Resultate liefert; Dewar fand mit seiner Hilfe die Zahl „etwa 80 kal." als Verdampfungswärme des Sauerstoffs, während diese Konstante ungefähr 50 kal. beträgt; die Differenz von 30 kal. bedeutet also einen Fehler von 60 %. Es ist aber nicht möglich zu entscheiden, ob die Versuchsmethode an sich oder die Unrichtigkeit der gewählten physikalischen Konstanten, die die Grundlage zur Berechnung des Resultats bilden, daran schuld ist (vgl. oben).

Bedeutend bessere Resultate erzielte Behn[2]) auf einem analogen Wege. Behn zitiert die Dewarsche Arbeit nicht, es ist also nicht sicher, ob er sie gekannt hat; jedenfalls ist das Prinzip seines Verfahrens identisch mit dem von Dewar. Wenn aber trotzdem Behn Zahlen fand, welche wie es scheint der Wirklichkeit entsprechen, so muß man es dem Umstande zuschreiben, daß er zum Zwecke der Einführung einer bekannten Wärmemenge sich eines Stoffes bediente, dessen spezifische Wärme er selbst vorher richtig bestimmt hatte, während Dewar — wie es scheint — die spezifische Wärme des von ihm verwendeten Quecksilbers bloß schätzte oder extrapolierte.

Behn bediente sich eines Aluminiumzylinders, dessen Temperatur (Zimmertemperatur) auf übliche Weise gemessen wurde; der Zylinder wurde in ein mit flüssiger Luft gefülltes Vakuumgefäß hineingeworfen, es entwickelte sich Gas, welches in einem graduierten Zylinder über Wasser aufgefangen wurde, und das Volumen wurde abgelesen. Die verwendete flüssige Luft war stickstoffarm und enthielt wahrscheinlich von diesem Gase nicht mehr als 7 %. War die Wärmekapazität des Aluminiumzylinders bekannt, so bot es keine Schwierigkeiten, daraus die Verdampfungswärme der Luft abzuleiten. Er fand die Zahl 50,8 kal., doch da weder die Zusammensetzung der Luft noch ihre Temperatur irgendwie

[1]) Chem. News **71**, 194 (1895).
[2]) Ann. d. Phys. **1**, 270 (1900).

genauer bekannt war, so ist diese Zahl kaum zu deuten und zu verwerten, obwohl man zugeben muß, daß sie der Verdampfungswärme des reinen Sauerstoffs recht nahe steht. Auf analoge Weise verfuhr Behn auch mit dem Kohlensäureanhydrid, welches, um den Wärmeaustausch mit dem Aluminium zu erleichtern, mit absolutem Alkohol zu einer Paste angerührt wurde. Das entwickelte Gas wurde wie vorher aufgefangen, doch als Sperrflüssigkeit diente abgestandenes Selterwasser. Die von Behn angegebene Zahl stimmt auffallend gut mit der von Favre überein (142,4 bzw. 142,2 kal.).

Im darauffolgenden Jahre erwähnt d'Arsonval[1]), gelegentlich einer anderen Arbeit, der Verdampfungswärme der Luft und gibt sie an zu „etwa 65 kal.". Da er aber weder etwas über die Versuchsmethode noch über die Experimente selbst angibt, so ist es nicht möglich, etwas über seine Messungen zu sagen.

Gleichzeitig hält Dewar einen Vortrag („Bakerian Lecture") in der Royal Society in London, wovon bereits früher die Rede war (S. 361). Wir haben gesehen, daß Dewar darin von der Verdampfungswärme des Wasserstoffs und des Stickstoffs spricht, doch wissen wir, daß die Zahl für Wasserstoff wahrscheinlich mittels der Clapeyronschen Formel berechnet war, während die Zahl für den Stickstoff nicht einmal angegeben wird; Dewar sagt nur kurz, er habe sich dieser Zahl bedient, um die spezifische Wärme des flüssigen Stickstoffs zu ermitteln. Trotzdem stimmt merkwürdigerweise diese spezifische Wärme genau mit der von Alt später bestimmten überein, obwohl die Ausgangsdaten bestimmt unrichtig waren. Jedenfalls scheint es in diesem Falle festzustehen, daß Dewar damals experimentell nichts in der Richtung der Bestimmung der Verdampfungswärme des Wasserstoffs und des Stickstoffs getan hat.

In den darauffolgenden Jahren wird eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die sich auf die Verdampfungswärme der Luft und ihrer Bestandteile beziehen; alle beruhen auf der Verwendung der Energie des elektrischen Stromes zur Verwandlung der Flüssigkeit in Dampf. Das elektrische Erhitzen, welches zum Zwecke der Bestimmung der spezifischen Wärme bei niedrigen Temperaturen eigentlich erst kürzlich durch Nernst zur Anwendung kam, dient zu analogen Zwecken bei der Bestimmung der Verdampfungswärme bereits seit mehr als zehn Jahren. Die erste diesbezügliche Arbeit, und zwar über Luft, verdankt man Shearer[2]), welcher den elektrischen Strom durch eine

[1]) C. R. **133**, 983 (1901).

[2]) Phys. Review **15**, 188 (1902).

Neusilberspirale — von etwa 15 Ohm Widerstand in der Versuchstemperatur — durchließ; die Spannung und die Intensität wurde mittels eines Voltmeters und eines Amperemeters, die entwickelte Gasmenge mittels einer Gasuhr gemessen. Darauf wurde die gasförmige Luft analysiert, indem der Sauerstoff mittels alkalischer Pyrogallollösung absorbiert wurde.

Es erwies sich, daß die Verdampfungswärme mit dem Prozentgehalt des Sauerstoffs zunimmt, und die erhaltenen Zahlen stimmen mit denen von Behn ziemlich gut überein. Bald darauf wiederholte Shearer[1]) diese Versuche und erweiterte sie auf reinen Sauerstoff sowie reinen Stickstoff, doch weichen die nunmehr ermittelten Zahlen sowohl von denen Behns wie auch von seinen eigenen aus der ersten Abhandlung ab: die Verdampfungswärme von Sauerstoff ergibt sich zu 61 kal., die Verdampfungswärme der Luft von 66,5 % Sauerstoff ist 57.9 kal., während er früher für die 72%ige Luft nur 51,7 kal. gefunden hatte. Für Stickstoff findet er 49,73 kal.

Diese Resultate für die Luft konnten von Fenner und Richtmyer[2]) nicht bestätigt werden, welche mit demselben Apparat kurz darauf die Verdampfungswärme der Luft mit einem Gehalte von 19,6 bis 97,6 % Sauerstoff bestimmten. Nach ihnen verläuft die Kurve, welche die Änderung der Verdampfungswärme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Luft darstellt, zwischen 20 und 95 % Sauerstoff beinahe parallel zu der Abszissenachse (= Prozente Sauerstoff), auf der mittleren Ordinatenhöhe 50,966 kal. Der Zahl 61 kal. nähert sie sich nicht einmal bei dem Sauerstoffgehalte 95—100 %. Es muß sich also in die Messungen Shearers ein Fehler eingeschlichen haben, was um so wahrscheinlicher ist, als auch andere Versuche jene hohe Zahl nicht bestätigt haben.

Der Shearerschen steht am nächsten die von Estreicher[3]) gefundene Zahl; dieser bestimmte 1904 nach der elektrischen Heizmethode die Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd. Diese letztere Bestimmung wurde hauptsächlich ausgeführt, um die Methode auszuprobieren: die erhaltene Zahl 95,9 kal., welche sich dem ersten Resultat von Favre (94,56 Kalorien) sowie den durch Extrapolation der Versuche von Mathias[4]) gefundenen Zahlen 96,2 kal. bzw.

---

[1]) Ebenda **17**, 469 (1904).

[2]) Ebenda **20**, 77 (1905).

[3]) Rozprawy d. Krakauer Akad. **44** A, 119 (1904); Zeitschr. f. komprim. u. flüssige Gase **8**, 17 (1904).

[4]) Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 69 (1890).

95,7 kal. nähert, ließ es zweckentsprechend erscheinen, die Versuche auch auf den Sauerstoff auszudehnen. Es ergab sich die Zahl 57,8 kal., welche zwar höher ist als die von Fenner und Richtmyer, aber die von Shearer zuletzt angegebene bei weitem nicht erreicht.

Der praktische Unterschied in der Ausführung der Versuche von Shearer und von Estreicher war der, daß in diesem Falle die Stromintensität aus der Menge des auf der Kathode eines Silbervoltameters ausgeschiedenen Metalls abgeleitet wurde; die entwickelte Gasmenge wurde indirekt bestimmt, indem das Gas in eine Mariottesche Flasche geleitet wurde, aus deren unterem Tubus man Flüssigkeit in einem solchen Tempo abließ, daß der innere Druck immer konstant und dem barometrischen gleich war. Das verdrängte Wasser wurde gewogen, und aus seiner Masse ergab sich das Gasvolumen. Da das Schwefeldioxyd im Wasser sehr leicht löslich ist, wurde es nicht über Wasser, sondern über flüssigem Paraffin aufgefangen.

Die ausführlichsten und mit den größten Vorsichtsmaßregeln angestellten Versuche über die Luftbestandteile verdankt man Alt, welcher sie in zwei Abhandlungen veröffentlichte. Die erste davon erschien 1903 als Inauguraldissertation[1]) und im nächsten Jahre im Auszuge in den Annalen der Physik[2]). Alt führte seine Versuche auf die Weise aus, daß er ein Vakuumgefäß mit dem verflüssigten Gase an Stelle der einen Wagschale an einer Wage aufhängte und durch Tarieren im Gleichgewichte mit der anderen Wagschale erhielt. Wurde im Momente des Gleichgewichts ein kleines Gewicht von der Tara abgehoben, so stellte sich durch Verdampfen des Gases nach einiger Zeit das Gleichgewicht wieder her, und die dazu nötige Zeit konnte zur Berechnung des erwärmenden Einflusses der Umgebung benutzt werden. Nachdem dieses geschehen war, wurde der Strom geschlossen, welcher eine Manganinheizspirale im Innern des verflüssigten Gases erwärmte, und gleichzeitig ein Gewicht von 5—6 g von der Wagschale abgehoben. Wurde nun das Gleichgewicht von neuem erreicht, so unterbrach man den Strom und bestimmte wieder die Korrektion wegen der freien Verdampfung nach dem Versuche. Die Spannung wurde mittels eines Westonschen Voltmeters gemessen; statt der Stromintensität maß Alt den Widerstand der Heizspirale, welcher in der Versuchstemperatur etwa

[1]) München 1903, 62 Seiten und 5 Tafeln.
[2]) Ann. d. Phys. **13**, 1010 (1904).

40 Ω pro Meter des Drahtes, im ganzen etwa 340 Ω betrug. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines Thermoelements, der Druck mittels eines offenen Quecksilbermanometers bestimmt. Die Wägung war dadurch ermöglicht, daß der Apparat mit dem Vakuummeter, den Gasometern, der Luftpumpe usw. mittels eines dickwandigen Schlauches verbunden war. Selbstverständlich war das von der Wage angegebene Gewicht des Apparates nicht das wirkliche, was aber belanglos ist, da die Methode eine Nullmethode war.

Mit Hilfe desselben Apparates maß A l t noch die spezifische Wärme des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs auf die Weise, daß er durch Druckverminderung die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigte und darauf den ursprünglichen atmosphärischen Druck wieder herstellte. Die Temperatur wurde nun wie immer aus dem Widerstande der Spirale bestimmt, worauf der Strom geschlossen und so lange durchgeleitet wurde, bis die Temperatur die normale Siedetemperatur beinahe erreichte; darauf wurde der Strom unterbrochen. Aus der verbrauchten elektrischen Energie sowie der Masse der Flüssigkeit ließ sich ihre spezifische Wärme berechnen, welche

für Sauerstoff (zwischen -200^0 und -183^0) zu $0{,}347 \pm 0{,}014$ kal.
für Stickstoff (zwischen -208^0 und -196^0) zu $0{,}430 \pm 0{,}008$ kal.

gefunden wurde. Diese letztere Zahl ist merkwürdigerweise identisch mit der von D e w a r angegebenen (vgl. S. 362).

Wie bereits erwähnt, war das Gefäß mit dem verflüssigten Gase mit einer Luftpumpe, einem Vakuummeter und einem Gasometer verbunden; dieses erlaubte die Flüssigkeit unter einen beliebigen Druck unterhalb einer Atmosphäre zu bringen und die Verdampfungswärme des Stickstoffs und des Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die zuerst erhaltenen Resultate waren nicht vollständig zufriedenstellend; deshalb unternahm A l t weitere Versuche in dieser Richtung, um die Methode zu vervollkommnen, und die Ergebnisse veröffentlichte er im Auszug in der Physikalischen Zeitschrift[1]) sowie ausführlich in den Abhandlungen der K. Bayerischen Akademie[2]).

Das Prinzip der dabei verwendeten Methode ist dasselbe wie früher, doch sind die Einzelheiten des Verfahrens vervollkommnet: der ganze Apparat, zusammen mit der Wage, befindet sich unter einem glockenförmigen, sehr geräumigen Dome aus gehämmertem Kupfer, damit

[1]) **6**, 346 (1905).
[2]) II. Klasse **22**, 3. Abt. 529 (1905).

die äußere Luft keinen Zutritt zu dem verflüssigten Gase habe. Glasfenster sowie mehrere abgedichtete Öffnungen erlaubten das Innere zu beobachten und darin zu handhaben. Das Gas befand sich in einem Vakuumgefäß, welches — ähnlich wie im Kalorimeter von Dewar — in ein Bad aus einem verflüssigten Gase eingetaucht war, dessen Temperatur der der untersuchten Flüssigkeit entsprechend gewählt war: flüssiger Stickstoff wurde also in flüssige Luft, welche unter vermindertem Drucke siedete, flüssiger Sauerstoff aber in dasselbe flüssige Gas getaucht.

Die Genauigkeit seiner Messungen, deren je fünfzig für den Sauerstoff und den Stickstoff ausgeführt worden sind, nimmt Alt als größer denn $\pm$ 1 % an. Auf Grund der erzielten Resultate entwirft er die Kurven der Abhängigkeit der Verdampfungswärme beider Gase von der Temperatur; die Kurven verlaufen recht regelmäßig. Auf diese Weise kann man die Messungen von Alt als die vertrauenswürdigsten von allen bisher veröffentlichten betrachten und die von ihm angegebenen Zahlenwerte als die vorläufig besten, und zwar:

Verdampfungswärme des Sauerstoffs unter 760 mm Druck = 50,92 kal.[1])
„ „ Stickstoffs „ 760 „ „ = 47,65 „

Wir kehren jetzt zu der Abhandlung von Dewar[2]), welche bereits S. 363 teilweise besprochen wurde, zurück. Im zweiten Teil derselben befaßt sich Dewar mit den Verdampfungswärmen des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Wasserstoffs, wobei er sich des uns bereits bekannten Kalorimeters bedient, in welchem das verflüssigte Gas unter dem Einfluß eines in dasselbe hineingeworfenen Stückes Blei von bekannter Masse und Temperatur verdampft.

Die auf diese Weise ermittelten Konstanten besitzen die folgenden Werte:

Sauerstoff	51,15 kal.
Stickstoff	50,4 „
Wasserstoff	123,1 „

Diese Zahlen stellen den Mittelwert von mehreren (3—6) Versuchsserien dar, sind aber aus den tabellarisch verzeichneten Mittelwerten einzelner Serien nicht ohne Rechnungsfehler abgeleitet; tatsächlich ergeben sich aus den Tabellen die folgenden Zahlen:

[1]) In dem zuerst veröffentlichten Auszuge in der Phys. Zeitschr. ist diese Zahl etwas höher.

[2]) Proc. Roy. Soc. **76**, 325 (1905).

Sauerstoff	51,21 kal.
Stickstoff	50,4 „
Wasserstoff	122,8 „

Die Konstanten für den Sauerstoff und den Stickstoff sind also höher, als es von Alt gefunden worden ist, doch ist der Unterschied, besonders beim Sauerstoff, nicht groß, jedenfalls kleiner als für verschiedene andere Bestimmungen dieser Konstanten. Die Konstante für Wasserstoff ist beinahe um 40 % geringer, als Dewar sie 4 Jahre vorher angegeben hatte, und infolge davon modifiziert er die damals angegebene Atomwärme, indem er sie auf 3,4 reduziert, wobei er wieder wie früher behauptet, das Dulong-Petitsche Gesetz beziehe sich auch auf Flüssigkeiten. Experimentell bringt die Arbeit nichts Neues in der Richtung der kalorimetrischen Technik; die Vorrichtungen und die Handhabung sind die nämlichen geblieben wie im Jahre 1895, nur die Berechnungen sind wenigstens auf eine positive Bestimmung der spezifischen Wärme des Bleis gegründet, während uns nicht bekannt ist, worauf der Verfasser seine Berechnungen von 1895 basierte, da er nirgends Angaben über die spezifische Wärme des Quecksilbers macht, dessen er sich damals zum Erwärmen des verflüssigten Gases bediente. Trotzdem sind auch jetzt die Resultate in den niedrigsten Temperaturen — also die Bestimmungen der Verdampfungswärme des Wasserstoffs — fehlerhaft und unrichtig, denn sie stützen sich auf die lineare Extrapolation der spezifischen Wärme des Bleis von — 188° bis — 252,5°, was unzulässig ist, da das Blei seine spezifische Wärme unterhalb — 200° in sehr stark beschleunigtem Tempo ändert, wie sich aus den Arbeiten von Nernst ergibt.

Daß die Zahlen von Dewar tatsächlich unrichtig sind, läßt sich leicht durch einfache Umrechnung seiner Daten, unter Berücksichtigung der Nernstschen, zeigen. Versuchen wir dieses für eines seiner Experimente zu tun.

Dewar nimmt als spezifische Wärme des Bleis auf der Strecke — 252,5° bis — 188° unter Voraussetzung der Zulässigkeit einer linearen Extrapolation recht willkürlich die Zahl 0,0280 an. Nernst gibt leider keine direkten systematisch geordneten Zahlen für die spezifische Wärme dieses Metalls an, welches er experimentell bis — 250° untersuchte, sondern bloß mehrere Versuchsdaten und schließlich eine interpolierte Tabelle für die Atomwärme in Abständen von 10 zu 10° bis — 260°. Da es sich für uns um angenäherte Werte handelt, wird auch diese Tabelle ausreichen. Aus derselben[1]) ergibt sich, daß

[1]) Ann. d. Phys. **36**, 432 (1911).

zwischen $-252{,}5^0$ und -188^0 die mittlere Atomwärme des Bleis 4.79 beträgt. Berücksichtigen wir nun diese Zahl, so folgt daraus als mittlere spezifische Wärme 0,0231, was um 20 % weniger ist, als es Dewar annimmt. Ein Gramm Blei gibt also auf dieser Strecke ab:

$$0{,}0231 \,.\, 64{,}5^0 = 1{,}490 \text{ kal.}$$

Nehmen wir wieder mit Dewar an, daß die mittlere spezifische Wärme des Bleis zwischen $+18^0$ und -188^0 .... 0,0295 beträgt, so finden wir, daß 1 g Blei auf dieser Strecke

$$0{,}0295 \,.\, 206^0 = 6{,}08 \text{ kal.}$$

abgibt, was mit dem früheren zusammen 7,57 kal. zwischen der Zimmer- und der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ausmacht; auf 1^0 entfällt also 0,0280 kal., und dieses ist die mittlere spezifische Wärme des Bleis auf der ganzen besprochenen Strecke. Wir sehen, daß diese modifizierte Zahl identisch ist mit jener, welche von Dewar für die unterste Strecke angenommen worden ist; sie wird uns erlauben, die Zahlen von Dewar umzurechnen. Dieser gibt S. 334 seiner Abhandlung etwas detailliertere Daten, welche sich auf eine der Bestimmungen beziehen; es wird ausreichen, in seiner Gleichung:

$$L_H = \frac{268{,}9^0 \,.\, 0{,}0291 \,.\, 1000}{0{,}0896 \,.\, 710{,}8}$$

(wo im Zähler sich der Temperaturunterschied und die spezifische Wärme des Bleis zwischen $+18^0$ und $-252{,}5^0$, im Nenner das spezifische Gewicht des Wasserstoffs und das entwickelte Gasvolumen befinden) die von ihm angenommene spezifische Wärme durch die von uns abgeleitete zu ersetzen. Man bekommt dann $L_H = 118{,}2$ kal. statt der Zahl 122,92 kal. von Dewar; der Unterschied beträgt 4,7 kal. = rund 4 %.

Die Differenz steigt wesentlich, wenn wir nicht den obigen Versuch, sondern einen solchen umrechnen, bei welchem Dewar die Verdampfungswärme zwischen -188^0 und $-252{,}5^0$ bestimmte, indem er ein mittels flüssiger Luft abgekühltes Bleistück in flüssigen Wasserstoff hineinwarf (auf derselben Seite). Wir müssen analog dem früheren Fall diese Bestimmungen — deren Mittelwert merkwürdigerweise ebenfalls 122,9 kal. beträgt — im Verhältnis von 0,0231 : 0,028 verkleinern, und dann erhalten wir die Zahlen 102,5 und 100,2 kal.

Dewar gibt vier Zahlen an, die wir wie folgt umwerten müssen:

Temperaturgrenzen	Verdampfungswärme nach Dewar	Verdampfungswärme Korrigiert	Unterschied %
+ 17° bis — 252,5° . . .	122,9	118,2	4,0
+ 17° „ — 252,5° . . .	123,6	118,8	„
— 188° „ — 252,5° . . .	124,3	102,5	21,2
— 188° „ — 252,5° . . .	121,5	100,2	„

Sowohl eine solche Übereinstimmung der Zahlen, wie sie Dewar angibt, wie auch ihre Wahrscheinlichkeit ist dementsprechend sehr problematisch.

Franklin und Kraus[1]) bestimmten die Verdampfungswärme des Ammoniaks bei der normalen Siedetemperatur auf die Weise, daß eine bestimmte Menge verflüssigtes Ammoniak mit seinem Dampfe von derselben Temperatur (— 33,5°) umgeben und in den gasförmigen Zustand übergeführt wurde, indem eine darin getauchte Platinspirale mittels elektrischen Stromes erhitzt wurde; die hierbei verwendete Energie wurde mit Hilfe eines Spannungsmessers und Abwägens der im Kupfervoltameter niedergeschlagenen Metallmenge gemessen. Sie erhielten dabei 341 kal., also eine höhere Zahl, als in einer vorläufigen Mitteilung angegeben wurde, welche sie einige Jahre vorher[2]) veröffentlicht hatten, nämlich 326—332 kal.

Estreicher und Schnerr[3]) bestimmten 1910 die Verdampfungswärme unter gewöhnlichem Drucke von sieben verflüssigten Gasen, wobei die elektrische Energie mittels eines Präzisionsvolt- und -amperemeters gemessen wurde. Um die Menge des verdampften Gases zu bestimmen, wurde es in einem geeigneten Reagens absorbiert, und das Absorptionsgefäß wurde vor und nach dem Versuche gewogen. Den von Estreicher und Schnerr verwendeten Apparat stellt Fig. 6 dar. Das zu untersuchende Gas befand sich in flüssigem Zustande im versilberten Vakuumgefäß *a* und wurde mittels der Heizspirale *d* zum Sieden gebracht; eine zweite Heizspirale *e*, die bedeutend kleiner war, diente zum Aufheben der Siedeverzüge und zum Ermitteln der Korrektion wegen des Einflusses der Umgebung. Das entwickelte Gas wurde durch die Röhre *f* in die Absorptionsgefäße *l*, *m*, *n* geleitet, welche vor

[1]) Journ. Phys. Chem. **11**, 553 (1907).

[2]) Amer. Chem. Journ. **21**, 12 (1899).

[3]) Rozpr. Akad. Krakow. **50** A, 215 (1910); Zeitschr. f. komprim. Gase, **13**, 133, 149 (1911).

und nach dem Versuche gewogen wurden; *l* und *n* dienten zur Bestimmung der Korrektion; in *m* wurde das während der eigentlichen Messung entwickelte Gas absorbiert. Zur Bestimmung der zugeführten Energie diente das Voltmeter *q* und das Amperemeter *r*. Dieses Verfahren bot keine Schwierigkeiten, denn es wurden Gase gewählt, welche sich leicht unter Salzbildung (Ionenbildung) auflösen: Schwefeldioxyd, Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff, Chlor, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Von diesen Gasen wurden vorher nur das Schwefeldioxyd (Favre, Estreicher) und das Ammoniak (Franklin und Kraus) untersucht; im ersten Fall ist die Übereinstimmung eine gute, im anderen ist die (letzte) Zahl von Franklin und Kraus um etwa 6 % höher. Das Verfahren, welches auf der Wägung der absorbierten Gasmenge beruht, ist aus dem Grunde vorteilhaft, weil das präzise Abmessen eines Gasvolumens, wenn dieses beträchtlich ist, auf große Schwierigkeiten stößt, wie es Alt in seiner ersten Arbeit auseinandersetzt; die Messung mittels Abwägens ist ebenso einfach wie genau.

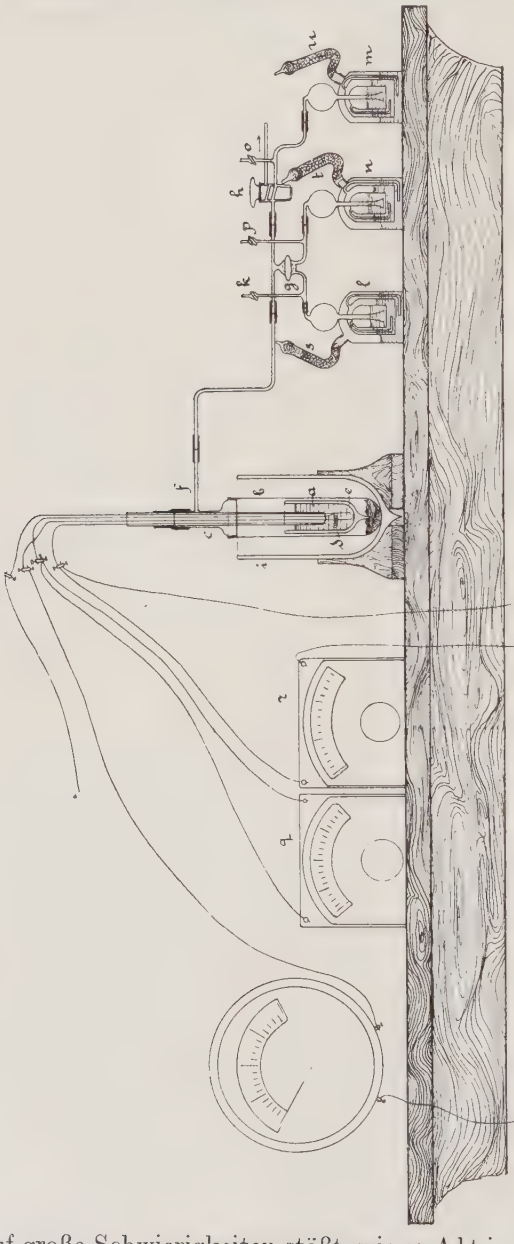


Fig. 6.

Auf ähnliche Weise, jedoch unter volumetrischer Bestimmung der verdampften Gasmenge, arbeitete Barschall[1]), um die Verdampfungswärme des Sauerstoffs zu bestimmen. Wie wir es bereits oben (S. 366) gesehen haben, brauchte er diese Konstante, um sie zu den Bestimmungen der spezifischen Wärme mittels der Verdampfungsmethode zu verwenden. Um sie zu ermitteln, bediente er sich der elektrischen Methode, und der von ihm verwendete Apparat war, wie der Verfasser angibt, dem von Estreicher im Prinzip analog: es wurde durch einen im verflüssigten Gase untergebrachten Widerstand ein elektrischer Strom geleitet, und die entbundene Gasmenge volumetrisch bestimmt. Das Siedegefäß war oben durch einen Glasschliff abgeschlossen; dieser stellte die Verbindung mit einer Bunteschen Gasbürette von 1 l Fassungsraum her, und die etwas oberhalb des Schliffes eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte dienten zum Erhitzen des Widerstandes. Zum Schutze des Glasschliffes diente eine Glaskappe, welche ziemlich hoch über demselben an dem Gasableitungsrohr befestigt war: der ganze Apparat wurde in ein Vakuumgefäß mit flüssigem Sauerstoff untergetaucht, so daß er von allen Seiten (mit Ausnahme des Querschnittes der Gasableitungsröhre) von derselben Temperatur umgeben ist, wie die der inneren Flüssigkeit. Da die Stromzuleitungsdrähte, um vom Schliff nach außen zu gelangen, auf einer Strecke von einigen Zentimetern in flüssigem Sauerstoff sich befanden, so war auch die Fehlerquelle eliminiert, welche durch Wärmezufuhr durch Leitung verursacht wird.

Als Heizwiderstand wurde sehr zweckmäßig der Kohlefaden einer Glühbirne verwendet, von welcher die Glashülle entfernt wurde; der Widerstand von Kohle ist bei gewöhnlicher Temperatur bereits etwa 400mal größer als der des Platins, und er nimmt, umgekehrt wie bei den Metallen, mit sinkender Temperatur zu. Aus diesem Grunde war ein Faden von 2 cm Länge ausreichend, um einen Widerstand von 135 Ohm bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs zu bilden; die Wärme wurde also auf einer sehr kurzen Strecke in sehr konzentrierter Form entbunden, und ihre Menge wurde aus der gemessenen Stromspannung und -intensität abgeleitet.

Barschalls Messungen ergaben als Mittelwert von sechs Bestimmungen 51,30 (± 0,02) kal. für die Verdampfungswärme von Sauerstoff (unter 763 mm Druck), was sich sehr den Zahlen von Alt, von Dewar und den gleich zu besprechenden Zahlen von Keesom nähert.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 345 (1911).

Von dem letzteren wurde vor kurzem eine Arbeit[1]) über die Verdampfungswärme des Wasserstoffs veröffentlicht. Keesom bediente sich ebenfalls, wie die meisten der besprochenen Autoren, der elektrischen Methode, die er mit Hilfe des siedenden Sauerstoffs ausprobiert hatte. Die zugeführte Wärme wurde mittels eines Ampere- und eines Voltmeters von Weston ermittelt und die verdampfte Gasmenge auf volumetrischem Wege. Als Verdampfungswärme des Sauerstoffs ergab sich im Mittel aus drei Bestimmungen 50,8 kal.; mit Wasserstoff führte er drei Versuchsserien aus, deren Resultate eine befriedigende Übereinstimmung aufweisen. Die Messungen wurden ausgeführt, indem er den Wasserstoff mit verschiedener Geschwindigkeit verdampfen ließ; das Zahlenresultat der Serie mit der geringsten Verdampfungsgeschwindigkeit, welche wahrscheinlich die richtigsten Resultate ergab, ist im Mittel 110,2 kal. Es ist dieses also eine Zahl, welche in der Mitte zwischen den korrigierten und den nichtkorrigierten Zahlen von Dewar steht, und von ihnen um 8—12 % in beiden Richtungen differiert. Keesom vermutet aber, daß auch die von ihm ermittelte Zahl noch etwas zu hoch ist, da sie den von Kamerlingh Onnes und ihm selbst ausgeführten Messungen der Dampfdrucke des Wasserstoffs nicht entspricht (vgl. die Fußnote in den Communications S. 50); aus denselben würde die Zahl 105,5 kal. folgen, aus der Dampfdruckkurve nach Dewar 106,4, während die von Travers und Jaquerod eine noch geringere Zahl liefert.

Die Arbeit von Jenkin und Pye, in welcher unter anderem auch die Verdampfungswärme des Kohlendioxydes bestimmt wurde, ist bereits im ersten Kapitel (S. 398) ausführlicher besprochen worden.

III. Bestimmungen der Schmelzwärme.

Nur die allerwenigsten kalorimetrischen Arbeiten bei sehr niedrigen Temperaturen beziehen sich auf die Schmelzwärme. Solche Messungen erheischen im allgemeinen keine andere Apparatur als z. B. die Bestimmung der spezifischen Wärme, und deshalb könnte man erwarten, daß sie öfters gelegentlich der Messungen der spezifischen Wärme ausgeführt wurden. Dem ist aber nicht so, und — wie es scheint — die einzige Messung, welche bei einer sehr niedrigen Temperatur (d. i. einer solchen, welche mit Hilfe eines beinahe vollkommenen Gases herstellbar ist) ausgeführt wurde, ist die Bestimmung der Schmelzwärme des Chlors

[1]) Handel. 13-de Ned. Nat. en Gen. Congres, April 1911, S. 181—186; auch Communications from the Leiden Labor. Nr. 137 e, erschienen Januar 1914.

von Estreicher und Staniewski[1]). In dieser, bereits oben S. 382 zitierten Arbeit wurden die spezifische Wärme des festen Chlors zwischen — 190° und — 108°, die Wärmekapazität derselben Portion Chlor zwischen — 108° und — 80° und schließlich die spezifische Wärme des flüssigen Chlors zwischen — 80° und der Zimmertemperatur gemessen. Es war leicht, aus diesen drei Daten durch Extrapolation des Einflusses der ersten und der dritten bis — 103,5°, was als Schmelzpunkt des Chlors angenommen wurde, die Schmelzwärme dieses Elements abzuleiten, welche demnach 22,96 kal. beträgt. Die Einzelheiten der Versuche übergehen wir, da sie bereits oben angegeben worden sind.

Auf bedeutend höhere Temperaturen beziehen sich die unlängst ausgeführten Messungen der Schmelzwärme von Quecksilber; wenn wir sie trotzdem anführen, so geschieht dieses aus dem Grunde, daß sie von Pollitzer[2]) und von Koref[3]) mit Hilfe von Apparaten und von Methoden ausgeführt wurden, die oben erschöpfend erörtert worden sind. Koref maß diese Größe mittels des Kupferkalorimeters, Pollitzer dagegen im Vakuumkalorimeter von Nernst-Eucken. Der erstere verfuhr auf die übliche Weise, indem er zuerst die totale, dem Kalorimeter vom Quecksilber zwischen — 73,5° und 0° abgegebene Wärmemenge und außerdem die spezifischen Wärmen des festen und des flüssigen Quecksilbers bestimmte. Daraus ergab sich ihm aus der Differenz die Schmelzwärme des Quecksilbers im Mittel zu 2,855 kal. oder pro Grammatom 571 kal.

Bedeutend genauer scheint das von Pollitzer angewendete Verfahren zu sein, d. i. die Methode des Vakuumkalorimeters. Er verfuhr auf die Weise, daß er das verfestigte Quecksilber bis auf eine Temperatur erwärmte, die um einen geringen Bruchteil eines Grades niedriger war als die Schmelztemperatur; darauf wurde das Metall mittels eines elektrischen Stromes von bekannter Spannung und Intensität geschmolzen und noch ein wenig über jene Temperatur erwärmt. Auf diese Weise konnte beinahe die reine Schmelzwärme bestimmt werden, denn die zum Erwärmen des Quecksilbers verbrauchte Wärme bildete eine nur unbedeutende Korrektion. Das Resultat betrug 554,5 kal. als Schmelzwärme pro Grammatom, war also ziemlich nahe der Zahl von Koref. Bedenkt man, daß der letztere sie aus der Differenz großer Zahlen bestimmte, so ist es klar, daß sie nicht sehr sicher sein kann; berücksichtigt man aber, daß der Unterschied zwischen den Zahlen von Pollitzer

[1]) Bull. Internat. Acad. Crac. 1910, S. 349.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 9 (1911).
[3]) Ann. d. Phys. **36**, 56 (1911).

und von K o r e f bloß etwa 3 % beträgt, so darf man in Anbetracht der großen Experimentalschwierigkeiten mit dem Resultat von K o r e f zufrieden sein.

Auf jeden Fall muß man konstatieren, daß das Vakuumkalorimeter von N e r n s t und E u c k e n sich wie kein anderes eignet, nicht nur zur Bestimmung der wirklichen (nicht der mittleren auf einer großen Strecke) spezifischen Wärme bei Temperaturen, welche niedriger sind als die Zimmertemperatur, sondern vor allem zur Bestimmung der Schmelzwärme; denn die Methode, nach welcher es arbeitet, ist im Prinzip keine Differenzmethode, und sie unterliegt aus diesem Grunde keinen so großen Fehlern wie die gewöhnlich zu diesem Zwecke verwendeten Verfahren.

Berichtigung.

S. 375 Zeile 4 von oben: statt „hoch“ zu lesen „niedrig“.

Die chemische Technologie des Vanadins.

Von

Dr. **Gustav Fester** in Breslau.

Mit 3 Textabbildungen.

1. Historische Einleitung.

Es ist in der Geschichte der Chemie wiederholt vorgekommen, daß ein Element für eine große Seltenheit galt, solange man keine Verwendung dafür hatte, daß aber, sobald die industrielle Verwertbarkeit des Körpers feststand, reichliche Fundstätten förmlich hervorgezaubert zu werden schienen. So folgte auf Auer v. Welsbachs Erfindung des Gasglühlichtes und die dadurch bewirkte Nutzbarmachung des Thoriums die Entdeckung der großen brasilianischen Monazitlager, und ganz analog wurde, nachdem einmal die Bedeutung des Vanadiums für die Stahlindustrie erkannt war, auch dieses Element in großen Mengen in Nord- und Südamerika aufgefunden und so der Gloriole der Rarität entkleidet.

Der Entdecker des Vanadiums war der Mexikaner Del Rio, der im Jahre 1801 den Stoff in einem Bleierz von Zimapan auffand und der roten Salze wegen Erythronium benannte. Er ließ jedoch selbst seine Entdeckung wieder fallen, als Collet-Descostils das Element für Chrom erklärte. Erst 1830 erlebte das Vanadium seine Auferstehung, als Sefström das Taberger Stabeisen und die bei dessen Herstellung abfallenden Frischschlacken näher untersuchte. In Unkenntnis der Entdeckung Del Rios glaubte er ein neues Element gefunden zu haben und benannte den Körper der schön gefärbten Verbindungen wegen nach der nordischen Göttin Vanadis (Freya). Der Nachweis der Identität des Vanadins mit dem Erythronium erfolgte im gleichen Jahre durch Wöhler, während die recht verwickelte Chemie der Vanadinverbindungen bereits in ihren Grundlinien durch Berzelius aufgeklärt wurde. Dieser hielt allerdings das Vanadinoxydul für das Metall selbst und reihte das Element demgemäß unter Chrom und Molybdän ein, eine Ansicht, die dadurch einen Stoß erhielt, daß Rammelsberg und Schabus die Isomorphie zwischen Vanadinit, Apatit und Pyromorphit erkannten. Roscoe war es (in den sechziger Jahren), der dem Vanadin seinen Platz

endgültig in der Gruppe des Phosphors zuwies und der zuerst auch das Metall in annähernd reiner Form erhielt. Damit war die erste Epoche der grundlegenden wissenschaftlichen Arbeiten abgeschlossen, und bald darauf beginnt das Element, das bis jetzt lediglich ein beschauliches Laboratoriumsdasein geführt hatte, auch in der Industrie eine gewisse Rolle zu spielen.

Seit den siebziger Jahren wurde für die Anilinschwarzfärberei mehr und mehr Vanadin gebraucht, für das in den Schlacken von Creusot eine ziemlich reichhaltige Quelle aufgefunden wurde. Der Hauptaufschwung der Vanadinindustrie aber erfolgte erst um die Jahrhundertwende, nachdem Choubley (1896), Hélouis (1897), Arnold (1900) und Guillet (1904) ihre grundlegenden Untersuchungen über die Wirkung des Vanadiums im Stahl veröffentlicht hatten. Während und kurz nach dieser Zeit erfolgte die Erschließung der großen Vanadinerzlager in Spanien, in den Vereinigten Staaten, in Peru, und allenthalben setzte rege industrielle Tätigkeit ein.

An der Entwicklung der Vanadinmetallurgie waren ursprünglich besonders Franzosen beteiligt — 1894 hatte Moissan metallisches Vanadin im elektrischen Ofen erhalten, 1900 Gin Ferrovanadium auf aluminothermischem Wege dargestellt —; später haben amerikanische Chemiker und Metallurgen das Hauptverdienst an der Ausarbeitung technischer Verfahren und zwar sowohl was die Verarbeitung der Erze angeht als auch was die Gewinnung von Ferrovanadium und Vanadinstahl anbetrifft. Fast alle Patente (deren Angaben freilich oft unzuverlässig sind) der letzten 10 Jahre stammen aus Amerika, einige auch aus England und Frankreich. Die deutschen und italienischen Forscher dagegen haben sich im wesentlichen darauf beschränkt, auf wissenschaftlichem Gebiet unsere Kenntnis von dem Vanadin und seinen Verbindungen zu erweitern.

Die industrielle Entwicklung des Vanadiums erscheint jetzt so weit abgeschlossen, daß eine zusammenfassende technologische Darstellung nicht unangebracht ist.

2. Vorkommen des Vanadins.

Das Vanadium ist ein ganz außerordentlich verbreitetes Element. Abgesehen von den eigentlichen Vanadinerzen kommt es in vielen Mineralien als akzessorischer Bestandteil vor, so z. B. in Bauxit, im Uranpecherz, in zahlreichen Eruptivgesteinen, in Tonen, Sandsteinen, Kupfererzen, in primären und sekundären Eisenerzen (besonders schwedischen), ferner auch in technischen Produkten, im Stabeisen, in

Frischschlacken, in Ziegeln, ja sogar im Aetznatron und in der Soda des Handels.

Kommerzielle Bedeutung jedoch hat von den akzessorischen Vorkommen heute nur noch die vanadinreiche Asche verschiedener, namentlich peruanischer Steinkohlen. Immerhin sind die Versuche zur Ausbeutung dieser Lager seit dem Mißerfolg der Société anonyme des mines de Yauli nicht mehr fortgesetzt worden.

Die Asphaltite von Yauli (Austriamine) kommen in einem Lager von $3^1/_2$ m Mächtigkeit vor und der gesamte Vorrat wird auf 300000 t geschätzt. Der Aschengehalt der Kohle beträgt nach Mourlot 0,63 % und in der Asche sind 38,5 % Vanadinpentoxyd enthalten. Aehnliche Asphaltite wurden auch in Mendoza (Argentinien) und in Oklahoma gefunden, ohne jedoch wirtschaftlich ausgenutzt worden zu sein. Nach den Untersuchungen von Hillebrand scheint übrigens dieses Vorkommen die Quelle des Vanadingehalts rezenter Bildungen zu sein, z. B. des unten besprochenen Carnotits.

Weitaus das wichtigste Vanadiummineral (nur vier kommen aus der großen Zahl für die Technik in Betracht) ist der erst 1905 von Riza Patron bei Minasragra in den peruanischen Anden entdeckte Patronit. Das Erz, ein Sulfid von der Zusammensetzung VS_3, besitzt eine grüne Farbe und muscheligen Bruch; das spezifische Gewicht beträgt 2,7. Das vanadinhaltige Areal (4800 m über dem Meere gelegen) erstreckt sich über ein Gebiet von 5,25 Quadratmeilen, und zwar findet sich das Erz in fünf Hauptadern eingebettet in einem Lager von Asphaltit, dessen wichtigsten Bestandteil der schwarze schwefelreiche Kohlenwasserstoff Quisqueit bildet. Die größte der Adern besitzt 3,5 m Breite und eine Länge von wenigstens 43 m. Das Sulfid wird an Ort und Stelle abgeröstet, wodurch der Gehalt an Vanadium beträchtlich erhöht wird. Daneben findet sich auch oxydisches Material, Ton mit V_2O_5 imprägniert, der bisher nicht zur Verwendung gelangte.

Kent Smith gibt folgende Analysen für Patronit:

Vor dem Abrösten		Nach dem Abrösten	
VS_3	39,84 %	V_2O_5	58,08 %
MoS_2	1,57 „	MoO_3	2,62 „
FeS	4,07 „	Fe_2O_3	4,98 „
NiS	1,49 „	NiO	2,24 „
S	30,57 „	S	0,23 „
SiO_2	13,6 „	SiO_2	25,0 „
Al_2O_3	2,46 „	Al_2O_3	4,52 „
Alkali, Kalk	1,40 „	Alkali, Kalk	2,56 „
Glühverlust	5,0 „		

Die Gruben gehören der American Vanadium Compagnie (Sitz in Pittsburg, Pa), die das abgeröstete Rohmaterial (mit 27—35 % V_2O_5) über Callao nach ihrer Anlage in Bridgeville (Pennsylvanien) exportiert.

Durch die Auffindung des Patronits wurden der früher wichtige Vanadinit und ähnlich zusammengesetzte kupferzink- und manganhaltige Vanadinbleierze stark in der Bedeutung zurückgedrängt; immerhin haben sie als einzig wesentliche in Europa vorhandene Vanadinquelle auch heute noch großes wirtschaftliches Interesse.

Der Vanadinit besitzt die Zusammensetzung $3(PbO)_3$, V_2O_5 . $PbCl_2$ und ist dem Pyromorphit und Apatit isomorph. Er findet sich außer in noch wenig ausgenutzten Lagern Neu-Mexikos, Arizonas und Australiens hauptsächlich in den Gruben von Santa Marta bei Sevilla, wo er von einer französischen Gesellschaft gefördert wird. Das Erz enthält im Originalzustand etwa 5 % V_2O_5, das durch Konzentration auf 12—15 % angereichert wird; es kommen jedoch auch Sorten mit nur 8—9 % V_2O_5 in den Handel.

Chlorfreies Vanadinbleierz hat den Namen Descloizit und enthält meistens Zink und Mangan. Sind über 6 % Kupfer vorhanden, so nennt man das Mineral Kuprodescloizit (Ramirit, Chileit); durch die grüngelbe Farbe unterscheidet sich das Erz äußerlich von den kupferärmeren Varietäten. Auch die letztgenannten Sorten kommen im Handel vor, seltener der zinkreiche Dechenit (arsenhaltig). Im übrigen lassen sich die Bezeichnungen meist nicht scharf auseinanderhalten (z. B. kommt auch mangan- und arsenhaltiger Vanadinit vor usw.); für den Metallurgen jedenfalls bilden die Erze eine Einheit.

Gin gibt folgende Analysen für die meist aus Spanien stammenden Mineralien an:

	Vanadinit	Descloizit	Dechenit	Kuprodescloizit
V_2O_5	15,8	25,4	15,8	17,41
$PbCl_2$	7,82	—	—	—
PbO	57,1	52,8	50,35	53,95
CuO	1,74	1,38	6,06	8,8
ZnO	0,24	3,2	12,8	11,4
MnO	—	—	3,44	3,2
As_2O_5	—	—	0,86	4,78
P_2O_5	9,29	—	—	—

In vielen Erzen ist Silber, in manchen auch etwas Gold enthalten.

Das wichtigste in Nordamerika gefundene Vanadiumerz ist der sog. „vanadiferous sandstone", ein mit einer Art Roscoelith imprägniertes Material, von dem eine Gesellschaft täglich 35 t verhüttet. Hillebrand hat das Material untersucht und darin drei verschiedene Bestandteile aufgefunden, darunter den Roscoelith, eine Art von Glimmer, als grünliches Bindemittel. Isolierte Körner zeigten folgende Zusammensetzung:

V_2O_3	15—16 %
SiO_2	45—46 „
Al_2O_3	16—19 „
Fe_2O_3	12—13 „
K_2O	6—8 „

Der eigentliche Roscoelith (Kalifornien) dagegen, der von obigem wohl zu unterscheiden ist, zeigt 24—25 % V_2O_3, 11—12 % Al_2O_3 und 1—2 % Fe_2O_3. Letzterer soll auch der metallurgischen Verarbeitung wesentlich größeren Widerstand entgegensetzen.

Der imprägnierte Sandstein enthält durchschnittlich nur 3½ % V_2O_3. Das Hauptlager befindet sich in San Miguel County in Kolorado, wo es sich in einer Ausdehnung von 100 km längs des San Miguel River erstreckt. Die Menge des Erzes, das unter einer Kalksteinschicht liegt, wird auf etwa 200000 t geschätzt, von denen bis 1912 10000 abgebaut waren.

Der Carnotit von Kolorado und Utah (auch in Australien und Zentralasien aufgefunden) wurde früher hauptsächlich nach Europa exportiert, während sich jetzt das Bestreben geltend macht, das Erz bis zu den Fertigfabrikaten, Ferrovanadium, Uran- und Radiumpräparaten im Lande zu verarbeiten. Das Material findet sich als gelbe, zerreibliche Impregnation hauptsächlich im jurassischen Sandstein des Paradox Valley, Montrose County; die Mächtigkeit der vanadinhaltigen Schicht beträgt nach Curran 1—4 Fuß. Bisweilen enthält das Erz Schwefel und bituminöse Stoffe und besitzt olivgrüne Farbe, während das kohlefreie Material braun gefärbt ist; bei beiden Sorten sind mit dem bloßen Auge die gelben Carnotitpartikel wahrnehmbar. Der Carnotit besitzt die Formel: $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$. Gin gibt folgende Analyse dafür an:

V_2O_5	18,02 %
UO_3	56,9 „
K_2O	8,6 „
P_2O_5	0,08 „
H_2O	5,2 „

In dem Erz im Naturzustand schwankt der Vanadingehalt zwischen 1,42 % und 13,63 %, der Gehalt an Uran zwischen 0,5 % und 6,32 %. (Das Handelsprodukt enthält gewöhnlich etwa 4 % V_2O_5, 2 % U_3O_8, dazu 5 2/3 mg Ra pro Tonne.) Das Vanadium des Sandsteins ist nur zum Teil in Form von Carnotit vorhanden; die Hauptmenge liegt als V_2O_3 vor, und zwar als Roscoelith. Das Erz ist der Aufbereitung zugänglich, und es soll außer Vanadin und Uran auch das Radium in das Konzentrat übergehen. Die Förderung im Paradox Valley soll bis 1911 etwa 2000 t betragen haben, hat aber in der letzten Zeit eine starke Steigerung erfahren.

3. Die Verbindungen des Vanadins.

Vergleiche hierzu die Monographie Ephraims, „Das Vanadin und seine Verbindungen“ und die Abhandlungen von Chilesotti und von Prandtl in dem Handbuch von Abegg resp. von Gmelin-Kraut.

Aus der Chemie der Vanadinverbindungen, die dem Leser eines größeren Handbuchs in sinnverwirrender Fülle entgegentreten, sollen hier nur wenige Grundlinien hervorgehoben werden. Der Techniker hat es ja hauptsächlich mit Lösungen zu tun, bei denen es nur von Interesse ist, ob sie sauer oder alkalisch reagieren und in welcher Oxydationsstufe das Vanadium darin vorhanden ist; von den festen Verbindungen sind nur die wenigen für ihn von Bedeutung, die zur Abscheidung des Elementes aus der Lösung dienen.

Der proteusartige Charakter des Vanadins erschwert das technische Arbeiten, ermöglicht aber auch eine große Mannigfaltigkeit des Vorgehens. Bald mit Säuren sich paarend, bald als Salzbildner auftretend, zeigt das Element einerseits große Aehnlichkeit mit dem Chrom und auch, was besonders für den Techniker wichtig ist, anderseits in der fünfwertigen Stufe mit dem Arsen. Sehr wenig ausgeprägt dagegen ist die Aehnlichkeit mit den Elementen, mit denen das Vanadium meist zu einer Gruppe zusammengefaßt wird, dem Niob und dem Tantal.

Das Vanadin zeigt nicht weniger als 5 verschiedene Oxydationsstufen; abgesehen von dem hypothetischen Oxydul tritt es zwei-, drei-vier-, fünf- und siebenwertig auf. Hiervon sind aber nur drei Formen für uns von Wichtigkeit; lediglich V_2O_3, V_2O_4, V_2O_5 und die sich davon ableitenden Salze treten bei der Verarbeitung der Erze auf.

Das dreiwertige Vanadium hat Aehnlichkeit mit dem dreiwertigen Chrom und dem Aluminium; es vermag z. B. einen Alaun zu bilden. Die grün gefärbte saure Lösung erhält man aus den höheren Oxydationsstufen mittelst naszierenden Wasserstoffs (zu weit gehende Reduktion bewirkt die Bildung des lavendelblauen zweiwertigen Vanadiumions). Hydroxyde und Karbonate der Alkalien oder alkalischen Erden fällen grünes leicht oxydabeles Hydroxyd $V(OH)_3$, das im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Das Oxyd, V_2O_3, läßt sich als schwarze Masse durch Glühen des Pentoxyds im Wasserstoffstrom oder mit Kohle erhalten.

In der vierwertigen Stufe — eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Titan tritt hier hervor — ist die Basizität des Vanadins bereits abgeschwächt; es vermag sich nicht mehr vollständig mit negativen Gruppen abzusättigen und tritt in Form des zweiwertigen Radikals Vanadyl VO in die Salze ein (z. B. $VOSO_4$). Die tiefblau gefärbten Lösungen erhält man aus denen des Pentoxyds, wenn man diese mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff oder organischen Reduktionsmitteln behandelt. Vorsichtiger Zusatz von Alkali fällt grauweißes $V_2O_4 . aq$, das amphoteren Charakter zeigt und sich im Ueberschuß des Fällungsmittels zu braunem Vanadit löst; an der Luft gehen diese Lösungen rasch in die der farblosen Vanadate über.

Was die Fällung des Vanadiums durch Alkalien angeht, so ist es für den Techniker von Wichtigkeit zu wissen, daß diese stets dann vollständig ist, wenn das Element in zwei-, drei- oder vierwertiger Form vorliegt, in der fünfwertigen Stufe dagegen nur, falls genügend Erdalkalien oder Schwermetalle in der Lösung vorhanden sind; ein Ueberschuß an Alkali ist in den letzten beiden Fällen zu vermeiden.

Die wichtigste Vanadinverbindung ist die Vanadinsäure, das Pentoxyd, V_2O_5, das neben dem Ferrovanadium das hauptsächlichste Handelsprodukt bildet. Die reine Säure, die durch Rösten des Ammoniumsalzes gewonnen wird, sieht gelbbraun aus und schmilzt bei beginnender Rotglut. Das technische Pentoxyd, durch Zersetzen der Vanadate mit Säuren erhalten, weist, wenn es nicht kalziniert wurde, einen Gehalt von Hydratwasser auf und zeigt braunrote oder dunkelbraune Farbe. Beide Arten sind wenig in Wasser löslich, das kalzinierte zu 0,005 %, das hydratische etwas reichlicher. Außerdem lassen sich auch konzentrierte Lösungen des kolloidalen Pentoxyds herstellen.

Die Vanadinsäure ist bedeutend weniger basisch als das Tetroxyd; immerhin löst sie sich in Mineralsäuren, besonders leicht in

konzentrierter Schwefelsäure und beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure, in letzterer mit grüner Farbe unter partieller Reduktion und Chlorentwicklung. Die Farbe beruht auf einer Mischung des Gelbs der fünfwertigen mit dem Blau der vierwertigen Stufe und ist nicht mit dem Grün des dreiwertigen Vanadinions zu verwechseln. Selbst schwefelsaure Lösungen erleiden leicht Reduktion durch Staubteilchen; ja Prandtl hat bei einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure Sauerstoffentwicklung konstatiert. In festem Zustand sind wohldefinierte Salze des Pentoxyds mit Schwefelsäure bekannt, z. B. V_2O_5 mit 2 oder 3 SO_3; in der gelb- bis braunroten wäßrigen Lösung dagegen ist offenbar weitgehende Hydrolyse eingetreten und beim Kochen erfolgt Abscheidung eines Niederschlags von Pentoxydhydrat.

Durch die Neigung zur Bildung komplexer Säuren gibt sich das Pentoxyd als ziemlich schwache Säure zu erkennen, immerhin aber haben die sauren Eigenschaften durch den Uebergang von der vier- zur fünfwertigen Stufe erheblich zugenommen. Mit Natrium und Kalium bildet die Vanadinsäure eine außerordentlich große Reihe von leicht löslichen Salzen, neutrale, saure (von rotgelber Farbe) und alkalische Vanadate mit wechselndem Wassergehalt, die sich von der den Phosphorsäuren analogen hypothetischen Ortho-, Meta- und Pyrovanadinsäure ableiten. In Lösungen ist vermutlich meist Pyrovanadat vorhanden, das durch Kohlensäure in Metavanadat verwandelt werden kann. Eine Abscheidung von Natriumvanadat aus der alkalischen Lösung kommt für den Praktiker fast nie in Frage; gewöhnlich wird das Pentoxyd als solches durch vorsichtiges Ansäuern und Kochen der konzentrierten Lösung oder in Form der Erdalkali- resp. Schwermetallvanadate oder als Ammoniummetavanadat ausgeschieden. Letzteres, NH_4VO_3, kristallisiert stets auf Zusatz von Ammoniumsalz aus der alkalischen Lösung aus, einerlei ob diese Ortho-, Meta- oder Pyrovanadat enthielt. In Wasser ist das Ammoniumsalz schwerlöslich, in gesättigter Salmiaklösung fast unlöslich.

Versetzt man eine Alkalivanadatlösung mit Kalzium-, Barium-, Eisen-, Blei-, Kupfer- usw. Salzen, so erhält man die betreffenden Metallvanadate von wechselnder Zusammensetzung, oft mit Karbonat oder Hydroxyd vermischt. Dreiwertiges Eisen und Kupfer liefern gelbe Vanadate, Eisenoxydulsalze vermutlich ein Gemenge von $Fe(OH)_3$ und $V_2O_4 . aq$ von schwarzgrauer Farbe. Letzteres, sowie Kalzium- und Bariumvanadat sind Handelsprodukte.

Die höchste Oxydationsstufe endlich des Vanadins, die Ueber-

vanadinsäure HVO_4 ist vermutlich in der braunroten Lösung enthalten, die durch Versetzen einer sauren vanadinhaltigen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

Von den Halogenverbindungen ist außer VCl_4 das Di- und Trichlorid zu erwähnen, aus denen zum ersten Male das metallische Vanadium gewonnen wurde. Von der fünfwertigen Stufe leitet sich lediglich das flüchtige Oxychlorid $VOCl_3$ ab, welches die Möglichkeit gibt, das Vanadium eines Erzes durch Destillation zu gewinnen; durch Wasser wird es wie Chromylchlorid zerlegt.

Unter den Schwefelverbindungen sind die Sulfovanadite und Sulfovanadate wichtig, deren schön gefärbte tiefrote oder braune Lösungen man durch Sättigen von Alkalivanadat oder -vanadit mit Schwefelwasserstoff erhält oder auch durch Versetzen von sauren vanadinhaltigen Lösungen mit überschüssigem Schwefelalkali. Beim Ansäuern fällt die Hauptmenge des Vanadiums als oxydhaltiges Sulfid von brauner Farbe aus; dieses Verhalten, das an das des Arsens erinnert, dient zur technischen Trennung des Vanadiums von anderen Elementen.

Die Vanadiumsilizide, V_2Si und VSi_2 und die Vanadiumkarbide — zuerst von Moissan dargestellt — besitzen ziemliches Interesse für den Metallurgen. Der Vanadingehalt des Stahles ist zum großen Teil in Form von Karbid vorhanden (V_3C_2, V_2C oder V_2C_3) und zwar bildet dieses mit dem Zementit ein Doppelkarbid, das, so lange nicht zu viel Vanadium vorhanden ist, das Gefüge des Stahles bedeutend verbessert.

4. Nachweis und quantitative Bestimmung des Vanadins.

Der beste Nachweis des Vanadiums geschieht mittels Wasserstoffsuperoxyd, das in sauren Lösungen eine tiefrote Färbung von Uebervanadinsäure hervorruft. Man kocht das zu untersuchende Material mit Salpetersäure aus, übersättigt mit Natronlauge, kocht, filtriert, säuert ziemlich stark an und versetzt mit 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd. Noch bei einem Vanadingehalt von 1 : 84000 entsteht eine deutliche Gelbfärbung; ist wenig Vanadium vorhanden, so überschichtet man zweckmäßig die Flüssigkeit mit dem Superoxyd, wobei sich an der Berührungsstelle ein braunroter Ring bildet.

Die Methode kann auch zum raschen quantitativen Verfolgen technischer Prozesse dienen, nur schließt man dabei am besten, wie unten beschrieben, die Substanz mit Natriumsuperoxyd auf, oder man muß die Fällung mit Natronlauge noch einmal wiederholen, da die

Hydroxyde von Eisen etc. Vanadin zurückhalten. Als kolorimetrische Vergleichslösung dient eine 1 g V_2O_5 im Liter enthaltende angesäuerte Lösung von reinem Ammoniumvanadat, von der jedesmal eine frische Portion mit Wasserstoffsuperoxyd zu versetzen ist. Zu bemerken ist, daß das Maximum der Farbintensität erst in ziemlich stark saurer Lösung auftritt.

Bezüglich der sonstigen quantitativen Methoden sei auf das ausführliche Spezialwerk von Dr. Hans Mennicke verwiesen, betitelt: „Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadiums und Wolframs." Hier sollen nur einige der wichtigsten Bestimmungsweisen behandelt werden, in der Form, wie sie zum Untersuchen von Roh-, Zwischen-, Abfall- und Fertigprodukten mit Ausnahme der Vanadinstähle geeignet sind; die Methoden für letztere liegen außerhalb des Rahmens dieser Abhandlung.

A. Allgemeine vorbereitende Operationen.

Das Prinzip bei den meisten Vanadinbestimmungen ist, das Element zuerst vollständig in alkalische Lösung überzuführen. Es kann dies entweder durch Schmelzen der festen Substanz mit Natriumsuperoxyd geschehen, oder auch durch Versetzen einer sauren Vanadinlösung mit Alkali oder Alkalikarbonat und Wasserstoffsuperoxyd.

α) Durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd läßt sich in einer Operation die Trennung des Vanadins vom Eisen usw. bewerkstelligen. Man mischt die trockene feingepulverte Substanz mit der fünffachen Menge Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel und erhitzt — zweckmäßig unter Umrühren mit einem Stück Kupferdraht —, bis die Masse geschmolzen ist. Man schreckt den Tiegel mit kaltem Wasser ab und löst die noch warme Schmelze im bedeckten Becherglas. Die erhaltene Lösung spült man samt dem Niederschlag in einen Meßkolben, aus dem man dann aliquote Mengen zur Analyse abfiltriert. Diese Methode des Aufschlusses empfiehlt sich besonders bei kieselsäurearmen Produkten. Ferrovanadium muß vorher im Diamantmörser zerkleinert werden und eventuell muß die Schmelze noch einmal wiederholt werden; besser ist in diesem Fall das Auflösen der Legierung in Salpetersäure.

β) Hat man kieselsäurereiche Produkte, so ist es auch zu empfehlen, die Substanz durch Kochen mit Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure zu lösen; mit Ausnahme für die unten beschriebene Methode von Lindemann muß aber dann das Eisen usw. erst ent-

fernt werden. Man versetzt die siedende saure Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einem Ueberschuß von Aetznatron, Soda oder Ammoniumkarbonat. Die gefällten Hydroxyde und Karbonate werden abfiltriert, ausgewaschen und wieder in Säure gelöst. Dann wird die Operation noch einmal wiederholt und die vereinten Filtrate können zu den unten beschriebenen Analysen Verwendung finden.

B. Gewichtsanalytische Methoden nach Roscoe [1]) und nach Rose.

Die nach A α oder besser nach A β erhaltene, möglichst chlorid- und sulfatfreie alkalische Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, ohne zu filtrieren mit Schwefelwasserstoff gesättigt und eine Stunde in der Druckflasche im Wasserbad erhitzt. Arsen, Molybdän, eventuell Blei scheiden sich als Sulfide ab. Man füllt im Meßkolben auf und filtriert einen aliquoten Teil ab. Ist Kieselsäure vorhanden, so macht man diese durch Eindampfen unlöslich. Man nimmt wieder mit verdünnter Salpetersäure auf und filtriert. (Eventuell kann die Kieselsäure ebenso wie Tonerde auch durch Ammoniak beseitigt werden.)

Nach Roscoe versetzt man die Lösung mit überschüssigem Bleiazetat, läßt den Niederschlag von Bleivanadat absitzen, filtriert und wäscht mit schwach essigsaurem Wasser, bis dieses beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt. Man löst den Rückstand mit warmer verdünnter Salpetersäure vom Filter, versetzt in einer Porzellanschale mit überschüssiger Schwefelsäure, dampft ein und erhitzt bis zum Auftreten weißer SO_3-Dämpfe. Man verdünnt mit Wasser, filtriert das Bleisulfat ab, wäscht es gut mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und dampft das Filtrat in einer gewogenen Porzellanschale ein. Schließlich erhitzt man, bis alle Schwefelsäure entwichen ist und die zurückbleibende Vanadinsäure eben geschmolzen ist; das Pentoxyd wird als solches gewogen.

Für die Bestimmung nach Rose muß die Vanadinsäure in von Verunreinigungen freier alkalischer Lösung vorliegen. Die salpetersaure Lösung versetzt man mit Natronlauge, gibt vorsichtig Salpetersäure hinzu, bis die Lösung ganz schwach sauer reagiert und fällt bei 30—40° [2]) mit möglichst neutraler Merkuronitratlösung (nach Holverscheit). Dann wird ganz schwach ammoniakalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und der graue Niederschlag nach dem Absitzen abfiltriert; man wäscht mit Wasser aus, das einige Tropfen Merkuro-

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 8, 102 (1872).
[2]) Holverscheit, Diss., Berlin 1890.

nitrat enthält, trocknet den Niederschlag, verascht und glüht ihn und wägt das gebildete V_2O_5.

Beide Methoden sind bei reinen Lösungen zuverlässig, geben sonst aber leicht zu hohe Resultate, da das zur Wägung gebrachte Pentoxyd Phosphorsäure, Kieselsäure, Tonerde usw. enthalten kann. Am besten ist es, das Vanadium als Bleivanadat abzuscheiden, und wie unten besprochen, nach der Reduktion mit Bromwasserstoff oder Schwefeldioxyd zu titrieren. Diese Methode kann übrigens auch zur Trennung des Vanadins vom Uran dienen.

C. Maßanalytische Methoden.

a) Methode von Manasse[1]).

Die alkalische Vanadatlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und wie bei B von Arsen usw. befreit. Ist Salpetersäure in der Lösung vorhanden (wie z. B. bei vielen Vanadinbleierzen), so muß diese erst durch Abrauchen mit Schwefelsäure beseitigt werden; andernfalls wird die Lösung durch Kochen unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms von Schwefelwasserstoff befreit. Man versetzt dann bis zur deutlichen Rotfärbung mit n/10 Permanganat, leitet einige Minuten durch die siedende Lösung Schwefeldioxyd hindurch und verjagt den Ueberschuß wiederum durch Hindurchleiten von CO_2; der Endpunkt wird dadurch erkannt, daß der Gasstrom eine schwach rosa gefärbte Lösung von Permanganat nicht mehr zu entfärben vermag. Man titriert noch heiß mit n/10 Permanganat, bis die Rosafärbung einige Sekunden bestehen bleibt; 1 ccm entspricht 9,11 mg V_2O_5. Nimmt man statt gasförmiger wäßrige schweflige Säure, so werden leicht zu hohe Resultate erreicht. Die Reduktion und Titration läßt sich noch mehrfach wiederholen.

b) Methode von Holverscheit[2]).

Man bringt die Substanz, die 0,1—0,2 g V_2O_5 enthalten soll, mit 2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparates, fügt etwa 30 ccm konzentrierter Salzsäure zu, kocht, fängt das übergehende Brom in Jodkaliumlösung auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat. Die Methode setzt voraus, daß keinerlei oxydierende Substanzen vorhanden sind und daß alles

[1]) Ann. **240**, 56 (1887).
[2]) Diss., Berlin 1890. Z. anal. Ch. **35**, 82 (1896).

Vanadium in fünfwertiger Form vorliegt; sie ist also außer zur Analyse alkalischer Vanadatlösungen besonders zur Untersuchung des Natrium-, Kalzium-, Ammoniumvanadats und der Vanadinsäure des Handels geeignet.

c) Methode von Lindemann-Clark.

Die bereits von Lindemann [1]) angegebene und von Clark [2]) u. a. modifizierte Reduktion des Vanadinpentoxyds mit Ferroammoniumsulfat ist deshalb besonders für Ferrovanadium und Vanadinstahl empfehlenswert, weil hier im Gegensatz zu den bisher erwähnten Methoden die Abscheidung des Eisens überflüssig ist.

Als Normallösungen dienen eine 1/10-normale Ferroammoniumsulfatlösung und eine 1/10-normale Bichromatlösung. Am zweckmäßigsten stellt man erstere nach der sowieso vorhandenen n/10 Permanganatlösung ein und nach der Ferroammoniumsulfatlösung die Bichromatlösung. Der Titer des Mohrschen Salzes ändert sich leicht und muß täglich neu bestimmt werden.

Die Substanz wird in Schwefelsäure gelöst (falls Salz- oder Salpetersäure vorhanden sind, müssen diese erst durch Abrauchen entfernt werden) und mit 20%iger H_2SO_4 auf 500 ccm aufgefüllt. Man versetzt mit Permanganatlösung bei 65° bis zu tiefroter Farbe, entfärbt mit Ferroammoniumsulfat und gibt wieder vorsichtig $KMnO_4$ bis zur ersten Rosafärbung hinzu. Alles Vanadin liegt jetzt in fünfwertiger Form vor. Dann wird stets bei 60—70° so lange n/10 Ferroammoniumsulfat zugefügt, bis alles Vanadium reduziert ist, d. h. bis sich durch Tüpfeln mit von Ferroeisen freiem Ferricyankalium unverändertes Ferroammoniumsulfat nachweisen läßt; ein Ueberschuß von etwa 2 ccm Ferroammoniumsulfat ist dabei notwendig. Diesen Ueberschuß titriert man jetzt mit n/10 Bichromat zurück; der Endpunkt der Titration wird dadurch ermittelt, daß beim Tüpfeln mit Ferricyankalium gerade keine Grünfärbung mehr entsteht. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Ferroammoniumsulfat und dem Verbrauch an Bichromat gibt multipliziert mit 9,11 die Menge des Vanadinpentoxyds in Milligrammen. — Bei Anwesenheit von Chrom soll die Einstellung des Nullpunktes mit $KMnO_4$ in der Kälte erfolgen und dann erst auf 65° erhitzt werden.

Die umständlich erscheinende Methode ist bei einiger Uebung rasch auszuführen und sehr genau.

---

[1]) Z. anal. Ch. **18**, 102 (1879).

[2]) Met. a. Chem. Eng. **11**, 196 (1913).

D. Trennung des Vanadins vom Uran und Bestimmung des letzteren.

Will man in einem uranhaltigen Erz lediglich Vanadin bestimmen, so verfährt man nach A β), und zwar fällt man, nachdem man die Lösung mit Chlorat statt mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert hat, das Uran mit dem Eisen doppelt durch Natronlauge aus. Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure wird das Vanadin nach Manasse bestimmt.

Will man den Gehalt an beiden Elementen feststellen, so bringt man sie entweder (wegen der störenden Kieselsäure weniger zu empfehlen) nach A α) zusammen in Lösung, indem man mit Natriumsuperoxyd schmilzt und der gelösten Schmelze vor dem Filtrieren noch etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt oder man verfährt besser nach A β), kocht das Erz mit Schwefel- oder Salpetersäure aus und fällt das Eisen (falls es in zweiwertiger Form vorhanden, nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd) doppelt mit Soda oder Ammoniumkarbonat aus. Uran geht als Uranylnatriumkarbonat mit dem Vanadin in Lösung. (Falls man Ammoniumkarbonat anwendet, darf nicht zu stark erhitzt werden.)

Je nachdem man das Erz mit Salpeter- oder Schwefelsäure extrahiert hat, gibt es jetzt zwei Wege:

a) Nach Ledoux & Co.[1]).

Man säuert mit Salpetersäure an, vertreibt die Kohlensäure durch Erhitzen und versetzt wie bei B mit Bleiazetat. Den entstehenden Niederschlag bringt man durch Salpetersäure eben wieder in Lösung und gibt dann bis zur vollständigen Abscheidung des Bleivanadats Natriumazetat und einige Tropfen Essigsäure hinzu. Man läßt in der Wärme absitzen, filtriert, wäscht aus, löst den Niederschlag nochmals in verdünnter Salpetersäure und wiederholt die Fällung; der Niederschlag wird nach einer der oben erwähnten Methoden weiter behandelt. Die vereinten Filtrate werden zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure versetzt. Dann wird filtriert, ausgewaschen, das Filtrat mit Ammoniak nahezu neutralisiert und durch Zusatz von Schwefelammonium das Uran ausgefällt. Man läßt 1 Stunde auf dem Wasserbad absitzen und filtriert das Sulfid ab. (Man kann auch statt dessen das Uran aus der siedenden, auf 800—900 ccm verdünnten

[1]) Post, Chem.-techn. Analyse I, 793.

Lösung mit Ammoniak ausfällen.) Den Niederschlag löst man ohne auszuwaschen in Schwefelsäure 1 : 6, dampft ein und erhitzt bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Erkalten reduziert man wenigstens $1^1/_2$ Stunden mit reinem Zink im lose verkorkten Kölbchen, filtriert dann vom ungelösten Zink ab und titriert mit n/10 Permanganat bis zur ersten, einige Sekunden bestehen bleibenden Rosafärbung. 1 ccm Permanganat entspricht 14,05 mg U_3O_8. Die Reduktion in der Kälte ist bedeutend zuverlässiger als die von einigen Autoren vorgeschlagene Reduktion und Titration in der Wärme.

b) Nach Finn[1]).

Man macht schwefelsauer und vertreibt durch Kochen alles Kohlendioxyd und Wasserstoffsuperoxyd, da diese Uran in Lösung halten würden. Dann versetzt man mit Ammoniumphosphat, bringt einen eventuell entstandenen Niederschlag durch etwas Schwefelsäure wieder in Lösung und gibt bei Siedehitze Ammoniak zu bis zu schwach alkalischer Reaktion. Man läßt den Niederschlag von Uranylphosphat einige Zeit in der Wärme absitzen, filtriert ihn ab, wäscht mit schwach ammoniumsulfathaltigem Wasser aus und löst ihn wieder in verdünnter Schwefelsäure. Es wird dann, wie oben angegeben, reduziert und titriert. Das Vanadin im Filtrat kann nach Manasse bestimmt werden.

Eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist bei den meisten Uran-Vanadinerzen (Carnotit) nicht notwendig, da sie kein Arsen zu enthalten pflegen.

c) Kolorimetrische Uranbestimmung.

Während das Uran bei der kolorimetrischen Bestimmung des Vanadins nicht stört, ist umgekehrt eine Bestimmung des ersteren auf kolorimetrischem Wege — als Ferrocyanid — bei Gegenwart von Vanadium nicht möglich. Auch wenn man vorher das Uran als Uranylphosphat abgeschieden hat, versagt die Methode, da das kolloidal gelöste Uranylferrocyanid aus der sauren Lösung bei Gegenwart von Phosphorsäure sofort auszuflocken beginnt. Es empfiehlt sich daher bei Gegenwart von Vanadium ein anderes kolorimetrisches Verfahren.

Man trennt, wie oben angegeben, das Uran als Uranylphosphat ab (Vanadin wirkt störend, da es auch in alkalischer Lösung mit

[1]) Finn, Chem. News **95**, 17 (1907).

H_2O_2 eine Färbung gibt), löst dieses in Säure, versetzt mit etwas Wasserstoffsuperoxyd und überschüssiger Soda. Die Lösung färbt sich intensiv gelb von dem gebildeten Natriumperuranat und dient zur kolorimetrischen Bestimmung. Als Vergleichslösung wird eine Lösung von Uranylnatriumkarbonat benutzt, die zweckmäßig 1 g U_3O_8 im Liter enthält; zum Gebrauch wird sie jedesmal frisch mit H_2O_2 versetzt.

Die Methode genügt zur Verfolgung technischer Prozesse, wobei es nur auf eine angenäherte Bestimmung des Urangehalts ankommt.

5. Verwendung des Vanadins.

A. Verschiedene Verwendungsarten.

Das Vanadin und seine Verbindungen haben für die verschiedensten Zwecke Anwendung gefunden; besondere Wichtigkeit aber hat das Element augenblicklich nur für die Metallindustrie und in geringerem Maße für die Färberei. In Zukunft wird es vielleicht auch als Kontaktmaterial und als Bestandteil therapeutischer Mittel größere Bedeutung erlangen.

Im Laboratorium sind die Vanadinsalze zum Nachweis von Alkaloiden, von Wasserstoffsuperoxyd und von Reduktionsmitteln benutzt worden, ferner in der Gasanalyse, der Maßanalyse, endlich als beschleunigendes Agens bei Oxydationen und Reduktionen.

Die Vanadintinten von Berzelius und Böttcher haben nur historisches Interesse. — Die Verwendung als Porzellanfarbe geht bereits auf St. Claire Deville zurück. Nach Gin ist Vanadin in dieser Hinsicht von der Königlichen Manufaktur in Kopenhagen und auch von verschiedenen französischen Fabriken benutzt worden, während die Firma Cowper-Coles & Co. in London braune, purpurne, blaue und grüne Vanadingläser herstellt. — Die bekannten Vanadinbronzen bestehen aus saurem Ammonvanadat oder V_2O_4 und anderen Oxyden.

Ziemlich wichtig ist die Verwendung der Salze als Sauerstoffüberträger bei der Anilinschwarzfärberei, basierend auf Versuchen Lightfoots aus dem Jahre 1871. Ein Teil Alkalivanadat vermag 1000 Teile Anilinsalz in Anilinschwarz zu verwandeln. Hierauf bezieht sich auch ein französisches Patent der Société anonyme des mines de Yauli[1]), die unter Vermittlung von Vanadinsalzen erst eine Schicht von Oxyzellulose auf dem zu färbenden Material erzeugt und dieses dann in das Farbbad bringt.

[1]) F.P. 270552 v. 17. IX. 1897.

Für photographische Zwecke ist Vanadylsulfat seiner reduzierenden Eigenschaft wegen als Entwickler vorgeschlagen worden; die Lösung kann man nach dem Gebrauch mit Zink wieder regenerieren.

Vermöge der Leichtigkeit, mit der eine Oxydationsstufe in die andere übergeht, sind die Vanadinverbindungen gut als Katalysatoren geeignet. Die Société anonyme Conidelon hat ein Patent[1]) zur Gewinnung einer vanadinhaltigen Kontaktmasse (Gemenge von Eisen- und Vanadinoxyd) angemeldet. Auf die Verwendung zur Schwefelsäuredarstellung bezieht sich ein Patent von de Haën[2]). Ferner nutzt Bergius[3]) die sauerstoffübertragende Wirkung der Vanadinverbindungen zur Herstellung von Perboraten aus und ebenso die Deutschen Solvay-Werke[4]), die die Salze als Zusatz bei der elektrolytischen Chloratdarstellung anwenden wollen. Auch die Höchster Farbwerke[5]) haben sich diesen Zusatz bei elektrolytischen Prozessen schützen lassen, und zwar zum Zweck der Oxydation und der Reduktion organischer Körper. Ein anderes Patent der gleichen Firma[6]) nutzt die reduzierende Wirkung des Vanadindichlorids (an Stelle von Stannosalz) aus, um technisches Salzsäuregas von Arsen zu befreien. Ist die Reduktionskraft der Flüssigkeit erschöpft, so wird sie wieder elektrolytisch regeneriert.

Hélouis hat für die Société anonyme des mines de Yauli[7]) ein Verfahren ausgearbeitet, um mit Hilfe von Vanadinpentoxyd Säureanhydride zu gewinnen. Er löst z. B. V_2O_5 in Kammersäure von 55 Bé auf, entwässert das entstandene $V_2O_5 . 3SO_3$ bei 300° und zerlegt dieses wieder bei 650° in V_2O_5 und SO_3.

Für Glühlampen ist, wie Werner von Bolton nachgewiesen hat[8]), das Vanadium seines niederen Schmelzpunktes (etwa 1715°) wegen nicht geeignet. Trotzdem haben sich einige Firmen, Siemens & Halske, Bergmann, Auergesellschaft, Kučel usw., in einer ganzen Anzahl von summarischen Patenten auch die Herstellung von Glühfäden aus Vanadium (neben Niob, Tantal usw.) schützen lassen. Eher könnte noch das Vanadinkarbid Anwendung finden, aus dem die

[1]) D.R.P. 266190 v. 3. III. 1912.
[2]) D.R.P. 128616 v. 23. III. 1900.
[3]) D.R.P. 243948 v. 7. XII. 1910.
[4]) D.R.P. 174128 v. 11. I. 1905.
[5]) D.R.P. 172654 v. 15. IX. 1903.
[6]) D.R.P. 164355 v. 15. IV. 1904.
[7]) F.P. 292992 v. 2. X. 1899.
[8]) Z. f. Elektrochem. XI, 45 (1905).

Thomson-Houston Co. nach dem Sintern bei 2000—2400° Fäden herstellen will; allein auch diese Glühkörper sollen sich nicht bewährt haben, da sie zur Zerstäubung neigen und bald die Lampe schwärzen.

Nach Gin hat man Vanadinverbindungen auch zur Wasserreinigung benutzt, da sie als Filterbestandteil vermöge der sauerstoffübertragenden Eigenschaft stark bakterizid wirken. — Ueberhaupt läßt das chemische Verhalten des Vanadiums auch starke physiologische Wirkungen voraussehen. In der Tat sind die Vanadinverbindungen ziemlich starke Gifte für den pflanzlichen wie für den tierischen Organismus.

Dementsprechend liegt auch die Verwendung des Vanadiums in der Therapie ziemlich nahe. Mit den Versuchen über organische Vanadinverbindungen — im Anschluß an die Erfolge Ehrlichs beim Arsen — scheint man jedoch bis jetzt keine besonders guten Erfahrungen gemacht zu haben. Umfangreichere und zum Teil erfolgreiche Experimente[1]) sind mit anorganischen Verbindungen, besonders mit dem Pentoxyd gemacht worden. So soll sich dieses bei der Bekämpfung gewisser Rinderseuchen und beim Menschen als roborierendes Mittel bei Phthise, Blutarmut und Schwächezuständen bewährt haben. Die Franzosen Laran, Hélouis (Vanadiol) u. a. sind bahnbrechend auf diesem Gebiet gewesen.

In Deutschland werden neuerdings Vanadinpräparate wie Vanadarsin, Citrozon usw. in den Handel gebracht[2]); im allgemeinen jedoch wird die therapeutische Wirkung des Vanadiums bei uns von Fabriken und Aerzten noch wenig beachtet. Dafür hat sich bereits die Kurpfuscherei des Gebiets bemächtigt und bringt unter schwindelhafter Reklame zu hohen Preisen vanadinhaltige Präparate in den Handel.

B. Anwendung das Vanadiums in der Metallindustrie.

Die bedeutende Rolle, die das Vanadium in der Metall-, speziell in der Stahlindustrie spielt, kann hier nur wenig eingehend gewürdigt werden; in der Hauptsache sollen hier lediglich die ersten grundlegenden Arbeiten erwähnt werden. Zur weitergehenden Orientierung sei auf die zahlreichen, meist englischen und amerikanischen Veröffentlichungen verwiesen, die sich in dem umfassenden Aufsatz Neumanns in „Stahl und Eisen“ [3]) angeführt finden, ferner auf die von der

[1]) Vgl. v. Oefele und Bullinger, Pharm. Zentralhalle **53**, 1 (1912).
[2]) Vgl. H. Manz, Pharm. Zentralhalle **54**, 1095 (1913).
[3]) **31**, 1731 (1911).

American Vanadium Co. monatlich herausgegebenen „American Vanadium Facts", dann auf das Buch von Mars „Die Spezialstähle" und andere im Literaturverzeichnis angeführte Werke und Artikel.

Die Zähigkeit des schwedischen Eisens ließ schon lange auf einen günstigen Einfluß des darin enthaltenen Vanadiums schließen, und bereits 1863 schlug Lewis Thompson vor, das damals allerdings noch sehr kostbare Element in dieser Hinsicht zu verwenden. Allein erst im Jahre 1896, als reichere Fundstätten des Vanadins erschlossen waren, wurden von Choubley[1]), dem Direktor des Stahlwerks von Firminy, Versuche über die Eigenschaften von Vanadinstahl unternommen; die Experimente waren jedoch nur teilweise von Erfolg begleitet, ebenso wie die Untersuchungen von Hélouis[1]) aus dem folgenden Jahr. Erst Professor Arnold in Sheffield (1900) und L. Guillet[2]) (1904) haben durch ihre systematischen Arbeiten — letzterer besonders auf metallographischem Gebiet — die Wirkung des Vanadinzusatzes bei der Stahlfabrikation aufgeklärt. Auch Nicolardot[1]), Pütz[3]), Lake[4]), Kent Smith und Turner[5]) haben unsere Kenntnis auf dem Gebiet erweitert, während Moldenke[6]) die Wirkung des Vanadins auf Gußeisen studierte.

Das Vanadin hat bei der Stahlfabrikation eine doppelte Funktion: erstens wirkt es entgasend und zweitens verbessert es das Gefüge des Stahles. Das Metall wirkt beim Stahlguß als ein ganz vorzügliches Desoxydationsmittel, und zwar vermag es, ähnlich wie Titan, Aluminium und Silizium Kohlenoxyd zu zersetzen; bei einer gut geleiteten Operation sollen etwa $^1/_5$ des Vanadins mit dem Sauerstoff in die Schlacke gehen. Diesen Verlust an wertvollem Material will Thuaud[7]) dadurch vermeiden, daß er gleichzeitig das billigere Titan zusetzt, das an Stelle des Vanadiums die Entgasung bewirken soll.

Ebenso wichtig ist die Rolle, die das Vanadin als Gefügebestandteil des Stahls spielt. Ein Teil bildet mit der Grundmasse des Ferrits eine feste Lösung, ein anderer Teil entzieht dem Zementit Kohlenstoff und bildet mit diesem zusammen ein Eutektikum, ein perlitisches Doppelkarbid, vielleicht $xFe_3C + yV_2C$, in dem x größer

[1]) Nicolardot, Le Vanadium (Gauthier-Villars).
[2]) Compt. rend. **138**, 367 (1904) u. **139**, 407 (1904), ferner Alliages Métall. 1906.
[3]) Metallurgie **3**, 635 (1906).
[4]) American Machinist Bd. 31, Nr. 14.
[5]) Iron a. Coal Trades Rev. **81**, II, 389 ff. (1910).
[6]) The Foundry, März 1908, 17. Stahl und Eisen **1908**, 594.
[7]) F.P. 442 687 v. 13. III. 1912.

ist als y. Dieser Perlit geht beim Härten in eine feste Lösung über, und zwar in eine Art Martensit. Es gilt dies jedoch nur für Stähle mit niedrigem Vanadingehalt; übersteigt dieser z. B. bei einem 0,2% Kohlenstoff enthaltenden Stahl 0,7 %, so bemerkt man zunehmende Inhomogenität, d. h. die Ausscheidung heller Körner von Vanadinkarbid (oder Doppelkarbid, in dem das Vanadinkarbid stark vorherrscht), die den Perlit allmählich verdrängen. Bei einem Gehalt von mehr als 3 % Vanadin ist der Perlit ganz verschwunden und nur mehr Karbid vorhanden. Guillet gibt folgende Zusammenstellung seiner Untersuchungen:

Struktur	Stahl mit 0,2% C	Stahl mit 0,8% C
Perlit	0—0,7 % V	0—0,8 % V
Perlit und Karbid . . .	0,7—3 „ „	0,5—7 „ „
Karbid	über 3 „ „	über 7 „ „

Das Vanadinkarbid wird durch die Härtung in keiner Weise beeinflußt; es spielt die Rolle eines schädlichen Fremdkörpers im Stahl, und dementsprechend läßt die Festigkeit erheblich nach, sobald der Vanadingehalt eine gewisse Grenze überschritten hat. Die ungünstige Wirkung des Vanadinkarbids, das im Eisen ganz unlöslich ist, macht es auch erklärlich, daß nur ganz schwach kohlenstoffhaltiges Ferrovanadium — möglichst aluminothermisch hergestellt — in der Stahlindustrie Verwendung finden kann.

Ob der günstige Einfluß des Vanadiums auf den Stahl der festen Lösung mit dem Ferrit oder der Bildung des Doppelkarbids zuzuschreiben ist [1]), steht noch nicht fest. Jedenfalls ist ein großer Teil der veredelnden Wirkung auch auf den desoxydierenden Einfluß des Elementes zurückzuführen, da nach Mars selbst solche Stähle vorzügliche Eigenschaften aufweisen, bei deren Herstellung fast alles Vanadin in die Schlacke geraten ist.

Betreffs der Elastizitätsgrenze von Vanadinstahl hatte schon Choubley eine Zunahme von 44,8 % gegenüber gewöhnlichem Stahl festgestellt, bei der Zugfestigkeit eine solche von 31,5 %. Arnold konstatierte bei einem 1 % C und 0,14 % V enthaltenden Stahl eine Steigerung der Elastizitätsgrenze von 47,11 kg auf 67,58 kg, der

[1]) Bei einem Stahl von 0,143 % V fand Shimer, daß etwa die Hälfte des Vanadins als Karbid vorhanden war.

Festigkeit von 94,5 kg auf 106,6 kg, ohne daß Dehnung und Kontraktion verändert wurden.

Pütz[1]) gibt folgende Zahlen an:

Stahlproben, geschmiedet:

V	C	Festigkeit	Elektrizitätsgrenze	Dehnung	Kontraktion
0	0,05	29,9 kg	19,7 kg	28,6 %	64 %
0,68	0,15	55,7 „	48,7 „	16,1 „	74 „

Desgleichen ausgeglüht:

0	0,05	29,2 kg	13,2 kg	30,2 %	65 %
0,68	0,15	36,8 „	23,5 „	25 „	84,5 „

Aus den Untersuchungen von Pütz geht hervor, daß die Vanadinstähle mit Rücksicht auf die Dehnung ausgeglüht werden müssen.

Den ungünstigen Einfluß des hohen Gehaltes an Vanadin lassen die Angaben von Guillet[2]) erkennen (Stahl bei 850° gehärtet [vgl. Fig. 1 u. 2]):

C	V	Bruchfestigkeit	Elastizitätsgrenze	Dehnung
0,114	0,29	54,6	49,2	22,5
0,112	1,04	95,6	61,8	12
0,187	2,98	45,6	29,5	21

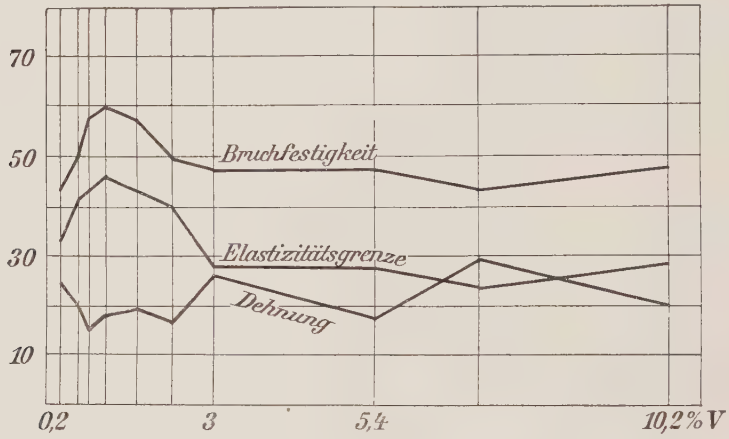
Die Schmiedbarkeit des Stahls wird nach Mars durch Vanadin nicht beeinträchtigt, wohl aber die Schweißbarkeit wegen der Verwandtschaft des Elementes zum Sauerstoff. Im Gegensatz zu gewöhnlichem Stahl soll Vanadinstahl beim Schmieden keine Entkohlung zeigen.

Der Zusatz des Vanadins erfolgt stets in Form der Ferrolegierung, da diese leichter schmilzt und bei der Herstellung weniger Schwierigkeiten macht als das reine Vanadinmetall. Bei dem Siemens-Martinprozeß wird die Legierung direkt zu dem Stahlbad gegeben; verschmilzt man im Kupolofen, so erfolgt die Zugabe unmittelbar vor der Ausführung des Gusses und beim Tiegelschmelzverfahren wird das Ferrovanadium zusammen mit der Charge in den Tiegel eingetragen und die Schmelze gut umgerührt.

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

Zwei Sorten Ferrovanadium werden von der American Vanadium Co. in den Handel gebracht; das eine mit dem Namen Amervan schmilzt bei 1340—1400° und enthält 27,5 % V, 1,8 % C, 0,44 % Si

Fig. 1.



Stahl mit durchschnittlich 0,165 % C leicht ausgeglüht.

Fig. 2.

Stahl mit durchschnittlich 0,165 % C gehärtet.

und 0,06 % P, das andere mit dem Namen Masvan schmilzt schon bei 1250° und enthält 35,5 % V, 10—16 % Si, 6—10 % Mn, 2 bis 5 % Al. Die Firma Goldschmidt in Essen stellt eine Legierung mit

25 % V her, und die Société des procédés Girod fabriziert ein Ferrovanadium mit 52,8 % V und eines mit 34,1 %; beide Sorten enthalten 1—1½ % Kohlenstoff.

Weit wichtiger als die ternären Vanadinkohlenstoffstähle sind die quaternären und die noch mehr Elemente enthaltenden komplexen Stähle geworden, seit Sankey und Smith (1904) darüber Untersuchungen anstellten. Kurze Zeit vorher waren die Schnelldrehstähle von Taylor und White bekannt geworden, und seit 1906 weisen diese neben Wolfram, Chrom und Mangan auch einen Gehalt von Vanadium auf; letzterem schreibt Taylor allerdings lediglich eine desoxydierende Wirkung zu. Die Chrom-Mangan-Vanadinstähle zeigen im Gegensatz zu gewöhnlichem Stahl, selbst zu Nickelstahl bei häufiger Beanspruchung nur geringe Ermüdung und sind deshalb z. B. für Federn besonders geeignet; bei einer Probe hielt ein solcher Stahl 5 000 000 Biegungen aus, während bei Kohlenstoffstahl schon nach 125 000 Biegungen Bruch eintrat. Im allgemeinen kann man sagen, daß die komplexen Vanadinstähle für alle Art von Werkzeugen (Sägen, Meißel, Rasiermesser usw.), ferner für hoch beanspruchte Maschinenteile wie Wellen, Achsen, Kuppelstangen, Zahnräder, Transmissionsteile, Lokomotivrahmen, Teile von Automobilen usw., endlich auch für Druckgefäße wie Zylinder für komprimierte Gase Anwendung finden können. Eine fernere Möglichkeit der Verwendung besteht für Geschosse und Panzerplatten, auf Versuche der Firma Armstrong mit vanadinhaltigem Nickelstahl (Festigkeit 177 kg) aus dem Jahre 1902 zurückgehend; die amerikanische Regierung beabsichtigt, ihre neuen Linienschiffe mit Deckpanzer und Schotten aus Vanadiumstahl auszurüsten. Der hohe Preis des Materials stand bis jetzt einer weitgehenderen Verwendung im Schiffbau noch entgegen; aus dem gleichen Grund ist z. B. auch an eine Herstellung von Eisenbahnschienen aus Vanadiumstahl nicht zu denken.

Im folgenden seien Analysen von komplexen Stählen mit der Art der Verwendung angeführt (teilweise entnommen dem Werk von Mars).

	C	Si	Mn	Cr	W	V	Mo
Maschinenteile . .	0,28	0,28	0,57	—	—	0,22	—
Werkzeugstahl . .	1,20	0,20	0,25	—	—	0,6—1,0	—
Federn	0,3—0,35	—	0,3—0,6	0,75—3,0	—	0,15—0,25	—
Wellen und Achsen	0,2—0,3	—	0,4—0,5	1,0	—	0,2	—
Schnelldrehstahl .	0,5	0,25	0,1	2,5—5,5	14—20	0,5—1,0	0—3

Neuerdings sind auch Stähle in den Handel gekommen, die außer den genannten Elementen noch Kobalt enthalten.

Auch als Zusatz zum Gußeisen (meist 0,08—0,15 %) ist Vanadin benutzt worden. Außer Moldenke, der bei grauem wie weißem Eisen eine Verbesserung der Eigenschaften konstatierte, hat besonders George L. Norris[1]) darüber Untersuchungen angestellt und konstatiert, daß durch den Vanadinzusatz das Gefüge des Eisens verbessert wird, indem sich der Graphit gleichmäßiger verteilt. Die New York Central Lines haben bereits 500 Lokomotiven mit Zylindern aus Vanadinhartguß ausgerüstet, die sich vor gewöhnlichen Zylindern durch die doppelte Lebensdauer auszeichnen.

Von den eisenfreien Vanadinlegierungen besitzen besonders die mit Kupfer — im elektrischen Ofen oder aluminothermisch hergestellt — größeres Interesse. Ein Zusatz von Kuprovanadium soll sich bei der Gelbgießerei als Desoxydens bewähren und auch für das Gießen von Neusilber schlägt Karr das gleiche Material vor. Kuprovanadium mit 3 % V und etwas Mangan soll gut für Telephondrähte geeignet sein. Bis zu einem Gehalt von 7 % V bilden die beiden Elemente eine feste Lösung, deren Farbe mit steigendem Vanadingehalt von Kupferrot in Grünlichgelb übergeht; oberhalb von 7 % V wird die Legierung inhomogen.

Messing und Aluminiumbronze erfahren durch einen Zusatz von 0,5 % Vanadium eine erhebliche Steigerung der Bruchfestigkeit; ersteres — mit 70 % Kupfer und 30 % Zink — von 28,9 auf 60 kg, letztere — enthaltend 5 % Aluminium — von 32—35 kg auf 68,45 kg. Auch die sog. Rübelbronze enthält Vanadin; man gewinnt sie durch Legieren von 40 Teilen Zink mit 45—57 Teilen Kupfer und 3 bis 15 Teilen einer Vorlegierung, bestehend aus Vanadin, Kupfer, Aluminium und Eisen.

Vanadinnickel, Platinoid mit 18—25 % V wird für Schmuck und Laboratoriumsgeräte vorgeschlagen und Vanalium (Vanadin und Aluminium) soll für Fahrräder Verwendung finden. Letzteres ist nur 3 % schwerer als Aluminium, besitzt große Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Kohlensäure, Seewasser und läßt sich bei hoher Festigkeit und Elastizitätsgrenze wie Messing bearbeiten.

---

[1]) Iron Age **1911**, 1398.

6. Industrielle und wirtschaftliche statistische Angaben über Vanadin.

Die ersten Anfänge einer Industrie der Vanadinverbindungen haben wir in Pateras Versuchen zur Aufarbeitung der Joachimsthaler Uranrückstände in den fünfziger bis siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zu suchen. Einige Zeit darauf, 1871, begann in England die Alderley Edge Copper Co. die kupferhaltigen Sandsteine von Mottram St. Andrews und von Harm Hill bei Shrewsbury nach Roscoes Angaben auf Ammoniumvanadat zu verarbeiten. Ein der British Association in Liverpool vorgelegtes Muster wurde mit etwa 650 Mk. pro engl. Pfund bewertet.

Der Preis, der damals eine industrielle Verwendung der Vanadinsalze aussichtslos erscheinen ließ, ging bald darauf erheblich zurück. Auf der Pariser Ausstellung von 1878 wurden Präparate von Joachimsthal gezeigt, von denen das vanadinsaure Kalium zum Preise von 90 Fr. für das Kilo zu haben war, und kurz darauf, seit 1882, lieferten auch die Creusotwerke Vanadinsalze zum gleichen Preis, d. h. 200—300 Fr. pro Kilo metallinischen Vanadiums. Die Stahlfabrik von Creusot konnte aus ihren Thomasschlacken allein jährlich 60 000 kg Vanadin gewinnen und sie ist bis zum Jahre 1888, wo die Anilinschwarzfärberei für einige Zeit den Gebrauch des Vanadins aufgab, der Hauptlieferant des Materials gewesen. Damals wurde die Extraktion der Schlacken eingestellt, und heute würde sich wegen der inzwischen erschlossenen reichhaltigen Fundstätten eine Wiederaufnahme der Fabrikation nicht lohnen. Die englischen Fundstätten wurden später von der Magnesium Metal Co. von Patricroft übernommen, die das Pfund Ammoniumvanadat zu 20 Mk. lieferte. Die Gruben wurden jedoch rasch erschöpft und die Gesellschaft verarbeitet heute wohl nur ausländische Erze.

In der Mitte der neunziger Jahre wurde in den Steinkohlen von Yauli zum ersten Male eine reiche Quelle für Vanadium bekannt. Die in Paris gegründete Société anonyme des mines de Yauli übernahm 1895 die Konzession des alten Syndikats Paris-Yauli, die 180 km von Lima entfernt in einer Seehöhe von 4650 m gelegen ist. Die Kohle wurde an Ort und Stelle verbrannt und die Asche durch Lamas nach dem Hafen Callao befördert. Hauptsächlich infolge der Transportschwierigkeiten geriet die Gesellschaft in finanzielle Nöte und stellte den Betrieb ein. Ein französisch-italienisches Syndikat versuchte später noch einmal eine Wiederaufnahme des Unternehmens,

doch ohne Erfolg. Immerhin aber wird dem Material nach Herstellung der notwendigen Eisenbahnverbindungen noch eine gewisse Zukunft beschieden sein.

Um die Jahrhundertwende erfolgte die Erschließung der großen spanischen und südamerikanischen Bleivanadatlager und kurz darauf die industrielle Ausnutzung der Ende der achtziger Jahre entdeckten nordamerikanischen, mit Carnotit und Roscoelith imprägnierten Sandsteine.

Die spanischen Vanadinitgruben von Santa Marta bei Sevilla gehörten ursprünglich einem Spanier Baxérès, der die Konzession zwischen einer französischen und einer englischen Gesellschaft teilte. Die Société minière Santa Marta verarbeitet die Erze auf ihrem in Cires-les-Melto bei le Genest (Mayenne) gelegenen Werk, und die New Vanadium Alloys Co. stellt in ihrer Anlage in Llanelly (Südwales) Ferrovanadium her; letzteres dient der Firma Williams and Robinson zur Fabrikation von Vanadinstahl, von dem 1905 allein 800 t produziert wurden.

Als Lieferant für Vanadinverbindungen kommen in Europa in erster Linie französische, daneben auch einige englische, deutsche und österreichische Fabriken in Betracht. Ferrovanadium fabriziert die Société des procédés Paul Girod in Ugine auf elektrothermischem Wege (1907 5—10 t), während in Deutschland die Legierung wohl nur von Goldschmidt in Essen und zwar durch Aluminothermie hergestellt wird.

Die erste amerikanische Anlage wurde 1902 von Poulot und Volleque zur Verhüttung von Carnotit am Dolores River in Kolorado errichtet. Bald darauf folgte die Dolores Refining Co., und seit 1906 arbeitete in Newmire, ebenfalls in Kolorado, die Vanadium Alloys Co., welche aus roscoelithhaltigem Sandstein Eisenvanadat herstellte. Das Vanadat wurde damals loko New York mit 2,2 Dollar pro Kilo V_2O_5 bezahlt, das daraus gewonnene Ferrovanadium mit 5 Dollars pro Pfund metallischen Vanadins. 1909 ging die Anlage in Newmire an die Primos Chemical Co. über, die die Förderung und Verhüttung des Roscoeliths bald auf täglich 35 t steigerte.

1906 trat auch die heute wichtigste Vanadinproduzentin auf den Plan, nämlich die American Vanadium Co. von Pittsburg, die dem Stahltrust nahe zu stehen scheint. Die Gesellschaft beutet ihre peruanischen Patronitlager aus und zwar hat sie über Callao bisher folgende Mengen abgerösteten Erzes exportiert:

1907 . . .	351 t	1909 . . .	1744 t
1908 . . .	1800 t	1910 . . .	3130 t

im Wert von ca. 9 Mill. Mark. Die Gesellschaft verarbeitet das Rohmaterial in ihrer Fabrik in Bridgeville auf Ferrovanadium, von dem sie täglich 2000 Pfund herzustellen vermag. Sie liefert etwa 75 % der Weltproduktion; ihre Erzeugnisse vertreibt sie durch die Tochtergesellschaften Vanadium Sales Co. und Universal Vanadium Co.

Mit der Carnotitförderung befaßte sich früher hauptsächlich die General Vanadium Co., die das Material nach Liverpool verfrachtete. Bis 1911 sind etwa 2000 t exportiert worden, 1911 allein 1515 t, die Tonne Erz mit 3,5 % metallischem Vanadium zu 70 Dollars (1912: 1092 t, 1913: 1200 t reicheren Erzes zu je 88 Dollars). Noch eine ganze Reihe von anderen Firmen hat Carnotitminen in Kolorado erworben, so die American Vanadium Co. unter dem Namen American Chemical Co., die Standard Chemical Co. (91 Konzessionen in Paradox Valley) u. a. m. Die Radium Co. of America in Sellersville stellt auch Uran und Radiumpräparate aus Carnotit her.

Die nordamerikanische Produktion an Vanadium hatte 1906 erst einen Wert von 0,2 Mill. Mark, 1911 von 6 Mill. Mark. Die Produktion an Vanadinstahl betrug 1906 etwa 800 t, 1910 dagegen: 9046 t Vanadinstahl, 6903 t Chromvanadinstahl und 8760 t Nickelchromvanadinstahl; die Weltproduktion an Vanadinstahl dürfte etwa 50000 t betragen haben. Auf metallisches Vanadium berechnet wurden 1912 — offenbar nur aus nordamerikanischen Erzen — 300 t erzeugt, während sich die Weltproduktion an Vanadin gegenwärtig auf 600—700 t schätzen läßt.

Für 1909 gibt Gin den Preis eines Kilo V_2O_5 in Vanadinit mit 90 Cts. an, den der technisch reinen Vanadinsäure mit 1,92 Dollars. Im durchschnittlich 3,5 % V enthaltenden Sandstein bezahlte man 1911—1912 das Pfund Metall mit 39—55 Cts. (das Pfund U_3O_8 mit 1,3—1,5 Dollars), während der Marktpreis des 35 %igen Ferrovanadiums in New York 1,40 Dollars pro Pfund betrug (entsprechend 37 Mk. pro Kilo V). Kupro-, Alumino- und Manganovanadium kosteten 1,50 Dollars pro Pfund. In Paris bezahlte man 40—45 Frs. für ein Kilo V im 40—50 %igen Produkt.

Anfangs 1913 gingen die Preise erheblich zurück. Ein Kilo Vanadinmetall in Form von Ferrovanadium war bereits für 18,50 bis 23 Mk. zu haben, offenbar infolge der scharfen Konkurrenz zwischen den verschiedenen Firmen.

Die wirtschaftliche Lage der Vanadinindustrie erscheint eben recht ungünstig. Die American Vanadium Co. beherrscht den Markt, und die kleineren Firmen können nur schwer gegen die mächtige

Konkurrentin aufkommen, zumal da die Verarbeitung der an Vanadin ärmeren Erze größere Kosten verursacht als beim Patronit, auf den erstgenannte Gesellschaft das Monopol besitzt. Die schlechte Preislage veranlaßt die Firmen Raubbau zu treiben, ärmere Erze auf die Halden zu schütten und auf Kosten der Ausbeute nur die billigsten Extraktionsmittel zu verwenden. Es mehren sich in den Vereinigten Staaten die Stimmen, die sich gegen die Vergeudung nationalen Gutes wenden, gegen den Raubbau wie auch gegen die Verschleuderung der Erze ans Ausland.

Den Carnotit verarbeitenden Firmen ist in der stark gesteigerten Nachfrage nach Radiumpräparaten der Retter erschienen. Diese gewährleisten vor allem eine Rentabilität der Fabrikation, während sich bei dem gleichfalls als Nebenprodukt gewonnenen Uran zunehmende Ueberproduktion bemerkbar macht; für letzteres Element, das für die Glas- und Porzellanindustrie früher in ausreichenden Quantitäten von Joachimsthal geliefert wurde, müßten neue Verwendungsarten erschlossen werden.

7. Aeltere Methoden zur Verarbeitung von Vanadinerzen.

In diesem Kapitel seien einige ältere Verfahren besprochen, die zur Gewinnung von Vanadinverbindungen, speziell von Vanadinpentoxyd aus den Erzen gedient haben. Die Methoden, die nur zum kleinsten Teil aus dem Laboratorium in die Praxis übertragen wurden, besitzen meist nur historisches Interesse; eine Erwähnung an dieser Stelle rechtfertigt sich jedoch dadurch, daß hier schon manche Grundgedanken zutage treten, die in späteren Patenten ihre Wiederauferstehung gefeiert haben. — Als Einteilungsprinzip der Verfahren dient die Art des Ausgangsmaterials.

A. Verfahren zur Verarbeitung von eigentlichen Vanadiumerzen; Darstellung von V_2O_5 aus Vanadinit.

Methoden von Wöhler[1]).

Wöhler extrahierte den Vanadinit mit Salpetersäure, versetzte die erhaltene Lösung mit einem geringen Ueberschuß an Ammoniak und leitete Schwefelwasserstoff ein; Blei, Kupfer, Eisen usw. wurden als Sulfide gefällt, während Vanadin als Sulfovanadat in Lösung blieb.

[1]) Mineralanalyse, Göttingen 1861.

Aus der dunkelroten Lösung wurde dann Vanadinoxysulfid mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt (eine Fällung, die übrigens nicht ganz quantitativ verläuft); durch Rösten verwandelte man das Sulfid in Pentoxyd, oder man führte es durch Schmelzen mit Salpeter in Kaliumvanadat über, aus dem sich durch Lösen und Umsetzen mit Salmiak Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 gewinnen ließ. — Eine Modifikation des Prozesses wurde von Johnston[1]) angegeben, der die rote Lösung zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit Ammoniumkarbonat auskochte, filtrierte und eindampfte, worauf sich beim Erkalten ebenfalls NH_4VO_3 abschied.

Nach einem dem obigen ähnlichen Verfahren wurde vor einigen Jahren in Mammoth, Pinal County, V. St. ein goldhaltiger Dechenit und Descloizit verarbeitet. Das Erz enthielt nach der Aufbereitung 15 % V_2O_5 und daneben hauptsächlich Blei und Zink. Heute dürfte die Methode in Anbetracht der teuren Reagenzien nicht mehr rentabel sein.

Nach einem anderen Verfahren zersetzt Wöhler das Erz mit rauchender Salzsäure und etwas Alkohol. Die dabei entstehende blaue Lösung von V_2O_4 wurde eingedampft und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Dann wurde Chlor eingeleitet, wodurch das Vanadin zur fünfwertigen Stufe oxydiert wurde und als Natriumvanadat in Lösung ging. Zusatz von Salmiak ließ Ammoniumvanadat auskristallisieren, das durch Rösten in Pentoxyd übergeführt wurde.

Endlich hat bereits Wöhler den Vanadinit mit Bisulfat geschmolzen, ein Verfahren, das später im großen Maßstab in der Technik ausgeführt wurde.

Verfahren von l'Hôte[2]).

Das gepulverte Mineral wird mit 4 Teilen Kienruß gemischt, mit Oel angeteigt, kalziniert und unter Durchleiten eines Chlorstroms im Oelbad auf 300° erhitzt. Bei 210° destilliert Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ über, das kondensiert wird und beim Zersetzen mit Wasser V_2O_5 liefert. Nach Roscoe enthält dieses meist noch Kieselsäure, von der es durch Flußsäure befreit werden kann. — Die Verflüchtigung als $VOCl_3$ liegt auch einem später erwähnten Verfahren von Gin zugrunde.

---

[1]) N. Edinb. J. of Science **5**, 166, 318.

[2]) Compt. rend. **101**, 1151 (1885).

B. Verarbeitung von Rohmaterialien, in denen Vanadin als akzessorischer Bestandteil vorkommt.

I. Gewinnung des Vanadins aus Eisenerzen.

Verfahren von Wöhler[1]).

Wöhler glüht vanadinhaltigen Brauneisenstein (von Haverloh am Harz) eine halbe Stunde lang mit $^1/_4$ Teil Salpeter, wobei Kaliumvanadat gebildet wird. Dann wird mit Wasser ausgelangt und die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure versetzt, bis schwach saure Reaktion eintritt. Man versetzt mit Ammoniak; Kieselsäure und Tonerde fallen aus und werden abfiltriert. (Auch durch Kochen mit Salmiaklösung lassen sich SiO_2 und Al_2O_3 abscheiden.) Aus dem Filtrate wird das Vanadinpentoxyd neben Phosphorsäure usw. durch Zusatz von Chlorbarium ausgefällt. (Nimmt man statt dessen Bleiazetat in essigsaurer Lösung, so wird nach der oben unter A erwähnten Angabe weiter verfahren.) Die erhaltenen Bariumsalze werden durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; aus der Lösung wird nach dem Filtrieren und Neutralisieren mit Ammoniak durch NH_4Cl Ammoniumvanadat abgeschieden. Das Salz wird umkristallisiert und zu Pentoxyd kalziniert.

Man kann auch aus der alkalischen Lösung direkt durch Salmiak das Metavanadat scheiden, neben Kiesel-, Arsen- und Phosphorsäure. Durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat und Schwefel wird Sulfovanadat erhalten, aus dessen Lösung beim Ansäuern Vanadinoxysulfid ausfällt. Das hieraus durch Rösten gewonnene Pentoxyd ist noch nicht frei von Verunreinigungen und kann über das Ammoniumsalz gereinigt werden.

Czudnowicz[2]) hat eine andere Modifikation des Prozesses angegeben. Die Alkalivanadatlösung wird mit HNO_3 fast neutralisiert, wodurch Kieselsäure und Tonerde ausgefällt werden. Man scheidet das Vanadin als Bariumsalz ab, zerlegt dieses mit Schwefelsäure und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak. Chromvanadat fällt aus und kann durch Schmelzen mit Soda in Natriumvanadat übergeführt werden. Das Filtrat wird unter Ammoniakzusatz zur Abscheidung von Ammoniumvanadat eingedampft; aus der Mutterlauge kann durch Schwefelammonium noch etwas Vanadinsulfid gewonnen werden.

---

[1]) Ann. Chem. u. Ph. **78**, 125 (1851).

[2]) Pogg. Ann. **120**, 17 (1863).

Verfahren von Lindemann[1]).

Lindemann schmilzt das feingepulverte Bohnerz mit 1/4 Teil Aetznatron und 1/4 Teil Natronsalpeter in Eisentöpfen bei mäßiger Rotglut. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Flüssigkeit etwas konzentriert. (Die Art des Aufschlusses wurde bereits von Böttger[2]) angegeben.) Die Weiterverarbeitung erfolgt auf zwei Wegen:

a) Die Flüssigkeit wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter HCl wieder aufgenommen und die Lösung durch Schwefelwasserstoff von Arsen befreit. Nach dem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda werden V_2O_4, Al_2O_3 und Cr_2O_3 mittels Bariumkarbonat abgeschieden.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst (unter Zusatz von etwas Na_2SO_3 zur Reduktion etwa vorhandenen Vanadinpentoxyds) und die Lösung zur Abscheidung des Bariums in der Siedehitze mit Schwefelsäure versetzt. Nach dem Filtrieren wird unter Zusatz von etwas $KClO_3$, das nur das Vanadin zur fünfwertigen Stufe, nicht aber das Chrom oxydiert, eingedampft und Aluminium sowie Chrom durch Ammoniak und Ammoniumphosphat als Phosphate gefällt. Die Fällung muß öfters wiederholt werden und die letzten Reste des Pentoxyds werden dem Niederschlag erst durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat entzogen. Aus der ammoniakalischen Lösung wird die Hauptmenge des Vanadins als Ammoniumsalz, der Rest als Oxysulfid abgeschieden.

Auf diese Weise wurden aus 5 kg Erz etwa 9 g technisch reinen Pentoxyds erhalten.

b) In die alkalische Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach dem Filtrieren durch Ansäuern Oxysulfid abgeschieden, das geröstet und über das Ammoniumsalz in reines Vanadinpentoxyd übergeführt wird. Aus der Mutterlauge kann nach Abscheidung der Hauptmenge von Kochsalz und Chlorkalium nach Methode a der Rest des Vanadins gewonnen werden. Auch aus dem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag läßt sich noch etwas Vanadin mit Königswasser extrahieren. Man dampft zur Entfernung der Kieselsäure zur Trockne, löst wieder, dampft nochmals ein und führt den

---

[1]) Ueber die quantitative Bestimmung des Vanadins in Eisenerzen. Goslar 1878.

[2]) Ib. phys. Vereins, Frankfurt a./M. 1871/72. C. 1873, 514.

Rückstand durch Schmelzen mit Soda und Schwefel ebenfalls in Sulfovanadat über.

Die Reinigung der erhaltenen Vanadinsäure erfolgte durch Extrahieren mit Ammoniak, wobei Kieselsäure, Phosphorsäure und Arsensäure zurückblieben. In die Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und wie oben weiter verfahren. Die Entfernung der letzten Spuren Kieselsäure erfolgte durch Fluorammonium und Schwefelsäure.

Darstellung aus Magnetit nach Classen[1]) und Pope[2]).

Classen gewann Vanadinsäure aus Magnetit, indem er das Erz mit Schwefelsäure extrahierte, die Lösung zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit 6 Teilen Soda und Schwefel oder Soda und Salpeter schmolz. Die weitere Verarbeitung und Reinigung erfolgte, wie auch bei der Methode von Pope, auf ziemlich umständliche Weise nach bereits bekannten Prinzipien.

II. Gewinnung des Vanadins aus Roheisen.

Verfahren von Fritzsche[3]).

Fritzsche behandelt das aus Perm stammende Roheisen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei kupfer- und vanadinhaltige Rinden ungelöst zurückbleiben. Diese werden mit Salpeter geschmolzen, und die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung wird Ammoniumvanadat abgeschieden, das in Natriumvanadat übergeführt wird. Die Lösung des letzteren wird in der Siedehitze mit Salpetersäure versetzt, wobei Pentoxydhydrat ausfällt. Man löst dieses heiß in 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und erhält beim Erkalten Kristalle von Pentoxydsulfat $V_2O_5 . 2SO_3$, die nach dem Abpressen auf Ton durch Erhitzen in reines Pentoxyd übergeführt werden.

Verfahren von Riley[4]).

Das graue Roheisen von Westbury in Wiltshire, das 0,7 % Vanadin enthält, wurde folgendermaßen verarbeitet. Die Hauptmenge des Eisens wurde durch Kochen mit Salzsäure entfernt und der Rück-

[1]) Am. Chem. J. **8**, 437 (1886). J. B. **1886**, 1937.
[2]) Berg- u. Hüttenm. Z. **58**, 556. C. **1900**, I, 56.
[3]) Petersb. Ak. Bl. **9**, 196 (1851). J. pr. Ch. **53**, 90 (1851).
[4]) J. Ch. Soc. London (2) **2**, 21 (1864). J. B. **1864**, 232.

stand zur Entfernung der Kieselsäure mit Aetzkali geschmolzen. Dann wird bei Luftzutritt geröstet, wobei der Graphit verbrennt und sich verschiedene Vanadinoxyde bilden. Diese werden schließlich durch Schmelzen mit Bisulfat wasserlöslich gemacht, und das Pentoxyd kann nach einer der bekannten Methoden abgeschieden werden.

III. Gewinnung des Vanadins aus Schlacken.

Methode von Sefström-Berzelius-Wöhler[1]).

Wenn man vanadinhaltige Erze, z. B. die Eisenerze von Taberg in Schweden auf Metall verhüttet, so findet man das Vanadium nachher in der Schlacke stark angereichert. Aus diesen Schlacken hat Sefström zuerst das Vanadin gewonnen, und zwar nach einer Methode, die ähnlich auch von Berzelius und Wöhler für Erze und Schlacken angewandt wurde. Das Verfahren ist in der Hauptsache bereits im vorigen Abschnitt (für Vanadinit und Bohnerze) besprochen worden.

Man schmilzt die feingepulverte Schlacke mit $^1/_3$—1 Teil Salpeter und $^1/_2$—2 Teilen Alkalikarbonat. Nach dem Auslaugen fällt man das Vanadin in bekannter Weise als Blei- oder Bariumsalz, welches durch Alkohol und Salzsäure, respektive Schwefelsäure zerlegt wird. Die blaue Lösung wird eingedampft, und der Rückstand wird entweder durch Chlor und Natronlauge oder auch nach vorhergehender Oxydation mittels HNO_3 durch Schmelzen mit Alkalikarbonat in Alkalivanadat übergeführt. Kieselsäure kann vorher aus dem Rückstand durch Flußsäure entfernt werden. Aus der Vanadatlösung wird Ammoniumvanadat und Vanadinpentoxyd gewonnen. — Wöhler hat auf gleiche Weise auch Eisenfeile und ferner Uranpecherz verarbeitet; Kersten[2]) hat aus Mansfelder Kupferschlacken nach ähnlichem Prozeß V_2O_5 erhalten.

Verfahren von Norblad[3]).

Norblad extrahiert das Vanadium durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Er neutralisiert mit Eisen, dampft ein, zieht mit Wasser aus und scheidet den größten Teil des Ferrosulfats durch

[1]) Ann. Ch. u. Ph. **41**, 345 (1842) und **78**, 125 (1851). Berz. J. B. **11**, 98 (1832).

[2]) Pogg. Ann. **51**, 539 (1840).

[3]) Upsala Univ. Årskr. **1874**, II, 1.

abermaliges Eindampfen ab. Dann trocknet er vollends ein und verarbeitet den Rückstand auf zweierlei Weise.

a) Es wird mit Soda, Schwefel und Kohle 2 Stunden geschmolzen, mit Wasser extrahiert und Vanadinoxysulfid mit verdünnter Säure abgeschieden. Das Sulfid wird mit Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und durch Eindampfen erst KNO_3 und dann Kaliummetavanadat, $KVO_3 . H_2O$ gewonnen. Letzteres wird in Ammoniumvanadat übergeführt, das mit Salmiaklösung und 60 %igem Alkohol gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung kann man das Ammoniumsalz nochmals in Kalilauge lösen und wieder mit Salmiak fällen.

b) Man schmilzt den vorher geglühten Rückstand mit Salpeter, zieht mit siedendem Wasser aus, läßt KNO_3 auskristallisieren und fällt die Kieselsäure durch Einleiten von Kohlenoxyd aus. Nach dem Filtrieren wird durch Salmiak NH_4VO_3 abgeschieden, das öfters umkristallisiert wird. Aus dem Ammoniumsalz wird V_2O_5 erhalten, indem man in Schwefelsäure löst, mit SO_2 reduziert, zur Abscheidung von Vanadylsulfatkristallen eindampft und diese schmilzt. Auch über das Ammoniumtrivanadat läßt sich reines Pentoxyd gewinnen. Erhitzt man dagegen das Ammoniummetavanadat direkt, so entsteht ein Pentoxyd, das immer etwas Dioxyd enthält.

Verfahren von Petersen[1]).

Die feingepulverte Schlacke wird mit 1 1/3 Teilen konzentrierter Salzsäure 24 Stunden digeriert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird filtriert und das Vanadin mit Eisen und Salzsäure bis zur dreiwertigen Stufe reduziert. Man fügt dann Natriumazetat, Essigsäure und Natriumphosphat hinzu, wodurch die Phosphate von Vanadin, Eisen, Chrom und Aluminium abgeschieden werden.

Die Phosphate werden auf zweierlei Art verarbeitet.

a) Man schmilzt mit 1/2 Teil Soda, laugt aus und fällt die Kieselsäure, indem man mit Salzsäure bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt und aufkocht. Man säuert mit Essigsäure an und scheidet durch Salmiak rotes Ammoniumdivanadat ab.

b) Man erhitzt mit 3/4 Teilen Kaliumkarbonat und verfährt im übrigen wie oben, nur scheidet man das Vanadin aus der essigsauren Lösung durch Kochsalz als Kaliumdivanadat ab, das in Ammoniumvanadat übergeführt werden kann.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) **40**, 2, 93 (1889). J. B. **1889**, 557.

Verfahren von Witz und Osmond[1]).

Die in den Bessemerbirnen von Creuzot bei der Verarbeitung der oolithischen Erze von Mazenay gebildeten Schlacken enthalten bis 1,92 % V_2O_5. Aehnlich wie bei obigem Prozeß wurde die Schlacke in großem Maßstab in der Kälte mit Salzsäure extrahiert und Vanadin als Phosphat gefällt. Das Rohphosphat, das bis 20 % V enthielt, wurde entweder direkt an die Färbereien geliefert, oder man röstete, extrahierte das Vanadin mit Ammoniak und schied schließlich mit Salmiak das Ammoniumsalz ab.

Die Werke von Creuzot, die jährlich 60000 kg V_2O_5 liefern konnten, waren für einige Jahre der wichtigste Produzent von Vanadinsalzen. Eine Wiederaufnahme des Verfahrens würde heute nicht mehr lohnend sein.

Auch Blum[2]) hat gelegentlich der Veröffentlichung seines Verfahrens, das Soda an Stelle von Kalk beim Bessemern verwendet, vorgeschlagen, auf analoge Weise das Vanadium aus den Schlacken zu gewinnen.

IV. Gewinnung des Vanadins als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Uranpecherzes.

Verfahren von Patera[3]).

Das Pecherz von Joachimsthal, das 0,2 % V_2O_5 enthält, wird nach dem Totrösten mit 15 % Soda und 2 % Salpeter 1 Stunde im Flammofen kalziniert. Uran wird dadurch in wasserunlösliches Uranat, Vanadin (neben Molybdän, Wolfram, Arsen) in lösliches Alkalisalz übergeführt; 100 kg Erz liefern 20 kg festes Salz mit 1 % V_2O_5. Es wird mit Wasser ausgelaugt, filtriert, Arsen durch Magnesiamixtur ausgefällt und schließlich Ammoniumvanadat abgeschieden. Das rohe Salz diente v. Hauer[4]) zu seinen wissenschaftlichen Arbeiten, der es in Essigsäure löste und als reines Ammoniumdivanadat wieder auskristallisieren ließ.

Noch etwas bessere Ausbeuten erhielt Patera dadurch, daß er die alkalische Lösung mit Salzsäure ansäuerte, mit Gerbstoffextrakt versetzte und vorsichtig mit Soda neutralisierte. Ein dunkelblauer

---

[1]) Compt. rend. **95**, 42 (1882). J. B. **1882**, 1381.
[2]) Ch.-Z. **9**, 1407 (1885).
[3]) Oe. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **1856**, Nr. 31. J. B. **1856**, 377. C. **1856**, 843.
[4]) Sitz.-Ber. Ak. Wien. **20**, 37 und **21**, 333. J. pr. Ch. **69**, 118, 385 (1856).

Niederschlag von gerbsaurem Vanadinoxyd fiel aus, das getrocknet und geröstet wurde; das Produkt enthielt dann etwa 30 % V_2O_5 (neben W, Mo, U, As, Si). Die Kosten der Herstellung beliefen sich auf 10 fl. für das Pfund V_2O_5; es konnten jährlich etwa 10 Pfund Pentoxyd geliefert werden.

Von Patera wurden die rohen gerbsauren Salze an Šafařik[1]) abgegeben, der zur weiteren Reinigung folgendermaßen verfuhr: Er schmolz das Material mit gleichen Gewichtsteilen Soda und Salpeter im Eisentiegel, extrahierte mit Wasser und fällte mit Salmiak rohes Ammoniumsalz aus. Durch Kalzinieren gewann er Pentoxyd, das er entweder mit Ammoniak auszog oder mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung brachte, wobei Wolframsäure zurückblieb. Die schwefelsaure Lösung wurde zur Trockne gedampft, oder er reduzierte sie mit Oxalsäure und ließ Vanadylsulfat auskristallisieren. Letzteres wurde mit Alkohol gewaschen, getrocknet und geglüht; aus der Mutterlauge konnte mit Ammoniak noch etwas Tetroxydhydrat gefällt werden, das durch Rösten mit Salpetersäure ebenfalls in Pentoxyd übergeführt wurde.

Erze, die viel Arsen und Molybdän enthielten, wurden von Patera[2]) mit Kalk geröstet. Man löst in verdünnter Schwefelsäure, versetzt mit Eisenchlorid und übersättigt mit Soda, wobei das Eisen mit den Metallsäuren niederfällt. Man saugt ab, trocknet den Niederschlag, schmilzt ihn mit Soda und Salpeter, extrahiert mit Wasser und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Gerbsäure und verdünnter Salzsäure das Vanadin mit dem Wolfram usw. aus. Der braune oder blaue Niederschlag wird zur Zerstörung der Gerbsäure geglüht und mit Wasser extrahiert, wobei die Hauptmenge der Wolfram- und Kieselsäure zurückbleibt. Die Lösung wird durch SO_2 reduziert und Arsen und Molybdän durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Zur Abscheidung von WO_3 und SiO_2 wird zur Trockne eingedampft und wieder mit Wasser aufgenommen. Man versetzt mit Natronlauge, oxydiert das Vanadin durch Chlor zur fünfwertigen Stufe und scheidet durch Ammoniak und Salmiak NH_4VO_3 ab.

Verfahren von Giesecke[3]).

Giesecke extrahiert 100 Gewichtsteile Pechblende mit 50 Teilen Schwefelsäure und 12—14 Teilen Salpetersäure (1,4 spez.). Die Lösung

---

[1]) Sitz.-Ber. Ak. Wien. **33**, 1 (1858). A. Ch. Ph. **109**, 84 (1859).
[2]) Oe. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **1878**, Nr. 2.
[3]) Arch. Ph. (2) **69**, 150 (1852). J. pr. Ch. **55**, 445 (1852).

gießt er in 60° warme überschüssige 10%ige Sodalösung und saugt den aus Eisenvanadat und -arseniat bestehenden Niederschlag ab. Letzterer wird mit einem Gewichtsteil Kalilauge (1,2 spez.) eingedampft und wieder mit Wasser extrahiert. Man leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein und setzt so lange vorsichtig Salzsäure zu, bis das dunkle Vanadinsulfid abgeschieden ist und gelbes Arsensulfid anfängt auszufallen. Ersteres wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und wieder mit Wasser aufgenommen. Durch Ammoniak und Salmiak wird schließlich Ammoniumvanadat abgeschieden.

V. Darstellung aus Bauxit[1]).

Sainte-Claire Deville behandelte den vanadinhaltigen Bauxit mit verdünnter Salzsäure, wobei der Kalk in Lösung ging. Den Rückstand schloß er durch Glühen mit der halben Gewichtsmenge Aetznatron auf; er extrahierte mit siedendem Wasser, fällte die Tonerde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schied aus der dunkelroten Lösung bei Siedehitze das Vanadin durch Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure ab.

VI. Darstellung aus Ton.

Verfahren von Beauvallet[2]).

Der gebrannte und zerstoßene Ton (von Gentilly) wird mit 3%iger Sodalösung einige Stunden gekocht. Man säuert mit Schwefelsäure an, macht ammoniakalisch und versetzt mit Schwefelammonium, wodurch Kieselsäure und Tonerde gefällt werden. Das Vanadinoxysulfid wird dann durch Essigsäure abgeschieden. Oder man kocht die Sodalösung zur Entfernung von SiO_2 und Al_2O_3 mit Salmiak und fällt schließlich das Vanadin mit Tanninlösung; der erhaltene Niederschlag wird durch Rösten in Pentoxyd verwandelt.

Verfahren von Forchhammer[3]).

Man erhitzt den Ton mit $^2/_3$ Teilen Natronsalpeter, laugt mit Wasser aus und kocht die Lösung mit Salmiak und Schwefelnatrium, wobei Chromhydroxyd mit etwas Vanadin niederfällt. Die Hauptmenge des Vanadiums bleibt in Lösung und wird zum größten Teil

---

[1]) Compt. rend. **49**, 210 (1859). J. B. **1859**, 177.
[2]) Compt. rend. **49**, 301 (1859). J. B. **1859**, 177.
[3]) Overs. over K. Danske Vid. Selsk. Forh. **1864**, 88.

mit Essigsäure, der Rest mit Ferrocyankalium gefällt. Beide Niederschläge werden durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Alkalivanadat übergeführt, aus dem Ammoniumvanadat gewonnen wird.

Gewinnung aus Ziegelsteinen.

Seger[1]) fand, daß eine gewisse Sorte von Ziegelsteinen nach längerem Liegen an der Luft grüne oder gelbe vanadinhaltige Ueberzüge aufwies. Er extrahierte solche Steine wiederholt mit Wasser, wobei hauptsächlich Kaliumvanadat in Lösung ging, dampfte ein, nahm mit Salpetersäure wieder auf und fällte mit Chlorbarium und Ammoniak. Das Bariumvanadat wurde mit heißer konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats unter Zusatz von Salpetersäure abgeraucht.

VII. Darstellung aus Sandstein nach Roscoe[2]).

Bei Mottram St. Andrews in Cheshire wurde ein Keupersandstein auf Kobalt, Nickel und Kupfer verhüttet. Man extrahierte mit Salzsäure und fällte die Hydroxyde mit Chlorkalk und Kalkmilch aus. Roscoe verarbeitete diesen Niederschlag, der 2% Vanadin neben Blei, Arsen, Eisen, Kalk, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthielt, auf folgende Weise:

Zur Entfernung der Hauptmenge des Arsens wurde im geschlossenen Ofen mit 4 Teilen Steinkohlenpulver geglüht. Dann wurde 2 Tage lang mit $^1/_4$ Teil Soda unter Luftzutritt geröstet und mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, durch Schwefeloxyd reduziert und Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniak wurde Vanadintetroxydhydrat abgeschieden, das unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft und in Pentoxyd verwandelt wurde. Man kochte mit Ammoniumkarbonat, filtrierte die Tonerde usw. ab und dampfte zur Kristallisation ein. Das erhaltene Ammoniumsalz wurde mit Salmiak gewaschen, mehrfach umkristallisiert und kalziniert. Das so gewonnene, immer noch etwas verunreinigte Pentoxyd wurde in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Ammoniak in Lösung gebracht, während Kieselsäure und Phosphate zurückblieben. Die Lösung

---

[1]) Tonind.-Z. **1877**, Nr. 46 und **1878**, Nr. 5.
[2]) A. Ch. Ph. Suppl. **6**, 82 (1868).

wurde in Platinschalen eingedampft, wodurch reines Ammoniumsalz erhalten wurde.

Das Verfahren hat eine Zeitlang zur industriellen Darstellung von Vanadinpräparaten gedient.

8. Neuere technische Prozesse zur Verarbeitung von Vanadinerzen.

Als zweckmäßigstes Einteilungsprinzip für die Besprechung der modernen Verfahren zur Verarbeitung von Vanadinerzen erwies sich die Art des betreffenden Prozesses, ob das Erz mit Flüssigkeiten extrahiert oder durch Rösten im Ofen zersetzt wurde, und ferner der Charakter des betreffenden Reagenzes, ob Säuren oder Alkalien und Alkalisalze flüchtiger Säuren mit dem Erz in Reaktion gebracht wurden. Eine andere Möglichkeit wäre die gewesen, die verschiedenen Prozesse, die zur Verarbeitung eines und desselben Erzes dienen, zu einer Gruppe zusammenzufassen; um auch diesem Gesichtspunkt gerecht zu werden, wurde am Schluß des Kapitels noch eine kurze Uebersicht beigefügt, die die wichtigsten Verfahren nach der Art des Erzes geordnet enthält.

Als erste Gruppe werden die Prozesse behandelt, bei denen alkalisch wäßrige Flüssigkeiten das Extraktionsmittel bilden, als zweite die, bei denen mit Alkali oder Kochsalz usw. geröstet wird, dann folgt die Extraktion mit Säuren und endlich das Verschmelzen mit Bisulfat. Als besonderer Prozeß wird dann noch das chlorierende Rösten besprochen.

A. Extraktion mit wäßrig-alkalischen Lösungen.

Prozeß von Hélouis[1]).

Die Asche der Kohle von Yauli wurde von Hélouis auf folgende Art verarbeitet: Das 18—40 % V_2O_5 enthaltende Material wird mit konzentrierter Natronlauge digeriert. Nach längerer Einwirkung wird mit Wasser verdünnt, 2 Stunden zum Sieden erhitzt und durch Asbest filtriert. Diese Behandlung wird noch einmal mit frischer Lauge wiederholt. Die vereinten Filtrate werden mit verdünnter Salpetersäure sorgfältig neutralisiert, zur Trockne verdampft und wieder mit Wasser aufgenommen; Kieselsäure bleibt hierbei unlöslich zurück. Nach dem Filtrieren wird die Tonerde mit Ammoniak ausgefällt, dann wird nochmals filtriert und durch Stücke festen Salmiaks

[1]) Nicolardot, Le Vanadium, S. 63. Paris, Gauthier-Villars.

das Ammoniummetavanadat abgeschieden. Dieses wird mit kalt gesättigter Salmiaklösung gewaschen, abgepreßt und bei 110° getrocknet. Zur Beseitigung von anhaftendem Kochsalz wird dann noch einmal mit reinem Wasser und schließlich mit etwas durch Salpetersäure angesäuertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird in Porzellangefäßen zu Vanadinpentoxyd kalziniert.

Mit der Liquidierung der Société anonyme des mines de Yauli wurde auch das Verfahren aufgegeben. Immerhin könnte später unter günstigeren Verkehrsbedingungen eine Wiederaufnahme des Grubenbetriebs und der Fabrikation sich als nützlich erweisen. Für diesen Fall würde eine Aufarbeitung des Rohmaterials analog den S. 469 ff. besprochenen Verfahren am rentabelsten sein.

Prozeß von Bouffort[1]).

Bouffort schlägt in einem französischen Patent vor, Vanadinerze, Schlacken usw. bei niederer Temperatur mit Natriumsuperoxyd bei Gegenwart von Wasser zu behandeln. Abgesehen von der Kostspieligkeit des Reagenzes dürfte sich wohl bei keinem vanadinhaltigen Produkt befriedigende Extraktion erzielen lassen, und der Prozeß hat auch keine technische Anwendung gefunden.

Verfahren von de Lucio[2]).

Der Prozeß des Peruaners de Lucio bezieht sich auf die Verarbeitung von Materialien, die freies Vanadinpentoxyd enthalten, d. h. besonders auf die Produkte, die durch Abrösten des Patronits entstehen. Man kocht längere Zeit mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, und zwar wendet man wenigstens sechs Atome Natrium auf ein Molekül Vanadinsäure an. Die Lösung wird nach dem Filtrieren mit Chlorkalk versetzt, wodurch Kalziumvanadat ausgefällt wird, während die Hypochloritlösung regeneriert wird und in den Betrieb zurückgeht.

Das Verfahren hat hauptsächlich den Nachteil, daß ein ziemlich unreines Produkt erzielt wird, indem aus dem Ausgangsmaterial Molybdänsäure usw. mit ausgelaugt werden und sich auch im Kalziumvanadat wieder vorfinden.

---

[1]) F.P. 357397 v. 2. VIII. 1905.
[2]) V.St.P. 863076 v. 13. VIII. 1907.

Prozeß von Haynes und Engle[1]). (Dolores Refining Co.)

Die beiden Patente von Haynes und Engle beziehen sich auf die Extraktion von Vanadinerzen und Uranvanadinerzen mit Sodalösung. Es kommen jedoch für den Prozeß lediglich letztere in Frage, nämlich die mit Carnotit, Kaliumuranylvanadat imprägnierten Sandsteine von Kolorado.

Das Erz wird bis auf 12 Maschen oder feiner zerkleinert und dann — eventuell nach vorherigem Rösten — mit Alkali-, vorzugsweise Natriumkarbonatlösung gekocht. Meistens soll einstündiges Kochen mit einer Lösung von 100 Pfund Soda auf die Tonne einprozentigen Erzes genügen. Aus der Lösung von Natriumvanadat und Natriumuranylkarbonat wird dann das Uran bei Siedehitze durch NaOH als Natronsalz gefällt und nach eventueller Neutralisation das Vanadin durch Kalk oder Ferrosulfat als Kalzium- resp. Eisenvanadat abgeschieden.

Das Verfahren hat zwei große Nachteile. Erstens befindet sich im Sandstein die Hauptmenge des Vanadins nicht in Form von Carnotit, der durch die Soda vollständig gelöst wird, sondern in dreiwertiger Form, als Roscoelith, der von Soda kaum angegriffen wird. Ferner reißt das Uran bei der Fällung mit Natronlauge stets Vanadinsäure mit sich, was abgesehen von der Verschlechterung der Ausbeute an Vanadin auch die Nuance des Urangelbs ungünstig beeinflußt.

Verfahren von Bleeker[2]).

Um den eben angedeuteten Mißständen bei der Verarbeitung des Carnotits zu begegnen, hat Warren F. Bleeker eine Anzahl von Patenten ausgearbeitet.

Zur Reinigung des nach obigem Verfahren erhaltenen vanadinhaltigen Natriumuranats löst er das Material in verdünnter Schwefelsäure und übersättigt mit Soda, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst hat. Dann wird mit Eisen-, Kupfer- oder Nickelanoden elektrisiert, wobei das betreffende Vanadat entsteht (vgl. die weiter unten besprochenen Verfahren). Die Lösung enthält alles Uran und ist vollständig vanadinfrei. Eventuell läßt sich auch die ursprüngliche, bei der Extraktion erhaltene sodaalkalische

[1]) V.St.P. 808839 v. 2. I. 1906 und 828850 v. 14. VIII. 1906. C. **1910**, I, 1580.
[2]) V.St.P. 1050796 v. 21. I. 1913.

Lösung nach Abstumpfen des Alkalis unmittelbar zur Elektrolyse verwenden.

Ein anderes Verfahren[1]) soll gleichzeitig die Gewinnung des Radiums aus dem Carnotit ermöglichen. Das feingepulverte Erz wird unterhalb 90° mit 10%iger Sodalösung behandelt, wodurch alles Uran, dazu etwas Vanadin gelöst wird, und Radium und Bariumsulfat in Karbonat übergeführt werden. Dann extrahiert man mit kalter Salzsäure von 8%, wodurch Radium- und Bariumchlorid und wenig Vanadium in Lösung gehen. Dem Rückstand wird dann noch durch 10%ige Schwefelsäure bei 90° der Rest des Vanadins entzogen.

Der Prozeß wurde noch dahingehend modifiziert[2]), daß das Erz zuerst mit Natronlauge oder Natronlauge und Soda extrahiert wird, wobei nur das alkalilösliche, fünfwertige Vanadin in Lösung geht, während unlösliches Natriumuranat zurückbleibt. Der Erzrückstand wird mit Säure (nicht Schwefelsäure, die Radium und Barium wieder in Sulfate verwandeln würde) neutralisiert und mit Sodalösung bei weniger als 90° extrahiert; jetzt geht alles Uran, frei von Vanadin, in Lösung und kann durch Natronlauge ausgefällt werden. Radium und Barium werden dann mit kalter Salzsäure von 8% ausgezogen und schließlich der Rest des Vanadins mit 10%iger Schwefelsäure.

Die Verfahren erscheinen recht umständlich und bedingen eine große Apparatur, da bei jeder der Operationen der gesamte tote Ballast des meist über 90% ausmachenden Erzrückstandes auftritt. Außerdem findet man das Vanadin schließlich auf zwei oder gar drei Lösungen verteilt, welche weiter aufgearbeitet werden müssen.

Zur Verarbeitung schwefelsaurer Vanadinlösungen, wie sie bei der Extraktion des Carnotits usw. erhalten werden, will Bleeker folgendes Verfahren[3]) in Anwendung bringen. Er will zu der auf 90° erhitzten Lösung die berechnete Menge Bleisulfat hinzufügen, wodurch alles Vanadin als Bleivanadat gefällt werden soll, während Eisen, Kalk usw. in Lösung bleiben; das Bleivanadat soll dann wieder mit Schwefelsäure zerlegt werden und das Bleisulfat geht in den Prozeß zurück.

Es erscheint außerordentlich unwahrscheinlich, selbst aus schwach

[1]) V.St.P. 1065581 v. 24. VI. 1913.
[2]) V.St.P. 1068730 v. 29. VII. 1913.
[3]) V.St.P. 1065582 v. 24. VI. 1913.

sauren Lösungen auf diese Weise eine befriedigende Ausfällung des Vanadins zu erzielen.

Prozeß von S. Fischer[1]).

Das Wesentliche an dem Prozeß von Fischer ist die Erkenntnis, daß die armen carnotithaltigen Sande von Kolorado der Aufbereitung zugänglich sind, und daß dem Erz in aufbereitetem Zustand leicht von ätzalkalischen Lösungen das Vanadin entzogen wird. Fischer stellte durch Analyse und mikroskopische Beobachtung fest, daß sich bereits durch gelinde reibende Bewegung das Erz von den tauben Quarzkörnern trennen läßt, und durch die Einwirkung auf die photographische Platte bewies er, daß auch der radioaktive Anteil in das aufbereitete Material mit übergeht. Allzufein darf das Erz beim Aufbereiten nicht gemahlen werden, da sonst wieder Verschlechterung des Konzentrats eintreten würde; bei 80 Maschen erhält man 39,5 Teile Konzentrat und 10,5 Teile Abfall, während bei 60 Maschen das Verhältnis 18,5 zu 31,5 beträgt.

Das Erz wird gesiebt, die groben Teile gehen zu einem Steinbrecher und dann zusammen mit den feineren Teilen durch drei Paar Walzen zu einem Klassierer nach Dorr, wo die wertvollen Bestandteile durch Schlämmen abgetrennt werden. Den Erzschlamm läßt man absitzen und trocknet ihn.

Das Verhältnis der Konzentration ist 1 : 3, wobei über 90% des wertvollen Materials, des Vanadins, Urans und Radiums, gewonnen werden.

Fischer stellt folgende Berechnung über den Wert (cif. europäische Häfen) des rohen Erzes und des Konzentrats an:

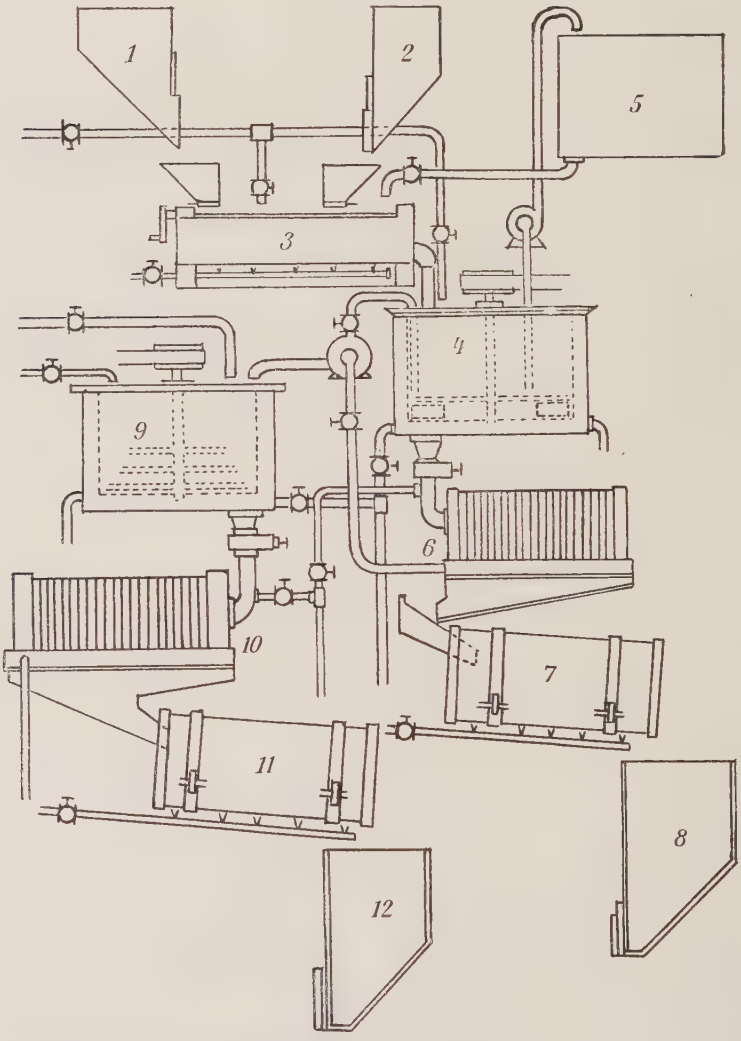
Originalerz, Wert pro Tonne	$ 200.—	Konzentrat, Wert pro Tonne	$ 600.—
Produktion	—.20	Produktion	10.—
Fracht nach Europa . .	20.—	Fracht nach Europa . .	25.—
Tatsächlicher Wert	$ 179.80	Tatsächlicher Wert	$ 565.—

Fischer hatte zahlreiche vergebliche Versuche angestellt, Carnotit auf rationelle Weise zu extrahieren, so mit Mineralsäuren, organischen Säuren, Cyankalium, Cyanamid, durch Schmelzen mit Phosphaten, fixen Alkalien, Mischungen dieser Stoffe mit Kohle usw. Erst als er mit dem nach obiger Methode aufbereiteten Produkt Versuche anstellte, gelang es ihm, und zwar mit Lauge, befriedigende Resultate zu erzielen. Wurden beim rohen Erz 65—67% des Vana-

[1]) V.St.P. 1054102 v. 25. II. 1913. Met. a. ch. Eng. **10**, 356, 469 (1913).

diums extrahiert, so stieg die Ausbeute beim Konzentrat auf 92—95%, minimal 87%. Uran und Radium bleiben im Rückstand. Ein großer Vorteil außer der vollständigen Extraktion ist die Tatsache, daß fast gar keine Kieselsäure in die Lösung gehen soll.

Fig. 3.



Der Gang des Prozesses ist nach der schematischen Zeichnung (Fig. 3) leicht zu verstehen. Das Erz gelangt aus dem Vorratsgefäß 1 in die Eindampf- und Röstpfanne 3, in der vorher Aetznatron (zweckmäßig 1 Teil NaOH auf 5 Teile Konzentrat) in so viel Wasser ge-

löst wurde, daß bei dem nachfolgenden Mischen mit dem Konzentrat eine teigige Masse entsteht. Dann wird unter Rühren zur Trockne verdampft und eine halbe Stunde auf 200—300° erhitzt. Mitunter wird die Extraktion bereits durch Erhitzen auf 100° vollständig; ist sie unvollständig gelungen, so wird nochmals Wasser hinzugefügt und von neuem verdampft und geröstet.

In dem mit Dampf geheizten und mit Rührwerk versehenen Doppelmantelkessel 4 geht dann das Auslaugen vor sich. Ist das Alkali der Lösung noch nicht genügend abgesättigt, so wird die Lauge nach dem Absitzen des Niederschlags über das Bassin 5 wieder nach 3 zurückgepumpt. Das Auslaugen wird so lange fortgesetzt, als sich noch beträchtlichere Mengen von Vanadin im Rückstand nachweisen lassen. Letzterer wird nach vollständiger Erschöpfung in der Filterpresse 6 abgepreßt, ausgewaschen und in der Trommel 7 getrocknet. Das uran- und radiumhaltige Produkt gelangt dann zum Verkauf.

Die gesättigte Vanadatlauge wird in den mit Dampfheizung und Rührwerk versehenen Kessel 9 gepumpt, wo nach der Neutralisation mit Schwefelsäure durch Ferrosulfat $Fe(OH)_3$, $V_2O_4 . aq$, sog. Eisenvanadat, ausgefällt wird. Dieses wird in der Presse 10 abfiltriert, ausgewaschen und in der Rösttrommel 11 getrocknet. Die Masse wird alumino- oder elektrothermisch zu Ferrovanadium reduziert.

Wenn die von Fischer bei der Aufbereitung und Extraktion erhaltenen günstigen Ergebnisse für alle Arten carnotithaltigen Sandsteins zutreffen, auch dann, wenn besonders viel Vanadin in der dreiwertigen Form vorhanden ist, dürfte das Verfahren die anderen beim Carnotit angewandten verdrängen. Immerhin ist auch hier die auf das Originalerz berechnete Extraktion von 83—86% noch nicht als ideal zu bezeichnen.

B. Rösten mit Alkalikarbonaten, -chloriden usw.

Verfahren der Vanadium Alloys Co. (Primos Chemical Co.) in Newmire[1]).

Die Anlage in Newmire in Kolorado verarbeitet mit Roscoelith imprägnierten Sandstein, der 2½—6, meist 3% metallisches Vanadium in dreiwertiger Form enthält. Ursprünglich wurde mit Soda und Salpeter geröstet, was aber den Nachteil besaß, daß viel Kieselsäure

[1]) Metallurgie **3**, 698 (1906). Elektroch. a. Met. Ind. **4**, 195 (1996).

in lösliche Form übergeführt wurde; man ging deshalb dazu über, den Aufschluß durch Kochsalz und Salpeter zu bewirken.

Das Erz wird nach Borchers durch eine schräge Bahn mit Seilförderung auf eine Steinbrecherbühne geschafft, dort automatisch ausgekippt und vermittels eines Blake-Steinbrechers zu Walnußgröße gebrochen. Von dort gelangt es in den Groberzbehälter und weiter durch automatische Fütterer zu ein Paar Grobwalzen von 0,4 cm Abstand, in denen gleichzeitig das Mischen mit Salz und Salpeter vor sich geht. Elevatoren befördern das Gut zu einem Satz Traylor-Zentripaktsiebe, tellerförmigen Sieben mit kreisender und stoßender Bewegung, von denen die groben Teile durch Zentrifugalkraft weggeschleudert werden, um zu den Walzen zurückzukehren. Das obere Sieb hat 4, das untere 30 Maschen auf den Quadratzoll; was das feinere Sieb passiert hat, geht unmittelbar zum Feinerzbehälter, während die zwischen 4 und 30 Maschen liegenden Partikel fortgeschleudert werden und nach Passieren von einem Paar Feinwalzen wieder zu den Sieben zurückgehen.

Das Rösten geht in einem Fortschaufelungsofen von folgenden Dimensionen vor sich: Länge 38 Fuß, Breite 13,9 Fuß, Herdfläche 360 Quadratfuß, Rostfläche 16 Quadratfuß. Je zwei Mann arbeiten in drei Schichten und zwar wurden 1906 täglich 10 t durchgesetzt (heute 35 t) in Chargen von 1200—1500 Pfund; die Röstdauer beträgt etwa $1^1/_2$ Stunden. Nach Gin soll jetzt während des Röstens Wasserdampf eingeblasen werden, was die Entwicklung von Chlor und Salzsäure begünstigt. Außerdem soll noch Kochsalz und Eisenchlorid, dagegen kein Vanadin während des Prozesses entweichen.

Nach dem Auskühlen wird das Röstgut in die Laugebottiche gebracht, bis diese etwa 20 t enthalten. Das Material wird nach dem Gegenstromprinzip ausgelaugt unter Einleiten von Luft oder Dampf. Die schwächeren Lösungen enthalten 0,2, die gesättigten 0,6% Vanadin. Letztere gehen nach 2—3 Stunden in die Setzbottiche, wo kleine Mengen Sand sich absetzen und von hier nach drei Tagen durch Vermittlung von Motejus in die Fällbottiche; Glockenheber nach Borchers verhindern hierbei, daß Sandpartikel mitgerissen werden.

In den Fällbottichen wird Ferrosulfat und zwar ein Teil Eisen auf zwei Teile Vanadin zugesetzt, wodurch letzteres fast quantitativ gefällt wird; der geringe Vanadingehalt der ablaufenden Lauge lohnt eine weitere Verarbeitung nicht. Der Niederschlag wird in Filterpressen abgepreßt und zwar mit einem Druck von 60 Pfund pro

Quadratzoll (4,2186 kg pro qcm). Die Masse enthält noch 65—70% Feuchtigkeit, von der sie bis auf 10% in Dampftrocknern befreit wird. Als Verunreinigung ist etwas Natriumchlorid und -sulfat, ferner freies Chlor, 0,15—0,2% Kieselsäure und Gips vorhanden. Das Material wird direkt zur Reduktion auf Ferrovanadium verwandt. — Das Verfahren soll noch ziemlich ungünstige Ausbeuten liefern.

Das Erz kam der Firma loko Hütte 1906 auf 2,30 Dollars die Tonne zu stehen, während das Eisenvanadat in New York pro Kilogramm mit 2,20 Dollars verkauft wurde.

In einem summarisch abgefaßten Patent hat sich Mc Knight[1]) ein Verfahren schützen lassen, Wolfram, Molybdän, Vanadin und Uran durch Rösten mit Kochsalz in lösliche und flüchtige Verbindungen überzuführen. Da der Erfinder den in der Patentschrift aufgeführten Formeln nach annimmt, daß Vanadin und zum Teil auch Uran in flüchtige Oxychloride übergeführt würden, ist zu vermuten, daß er mit den diese Elemente enthaltenden Erzen gar keine Versuche angestellt hat.

Prozesse von Bleeker[2]).

Das Verfahren von Bleeker unterscheidet sich nicht wesentlich von dem oben beschriebenen. Der einzige Unterschied ist, daß zur besseren Extraktion des Sandsteins eine Mischung von Kochsalz und fixem Alkali oder Alkalikarbonat angewandt wird.

Bleeker zerkleinert den „vanadiferous sandstone" ebenfalls auf 30 Maschen, mischt mit Kochsalz und Alkalikarbonat oder Hydroxyd (am besten soll Aetzkali wirken) und röstet bei 600—650° (1100—1200° Fahrenheit) im offenen oder geschlossenen Ofen; das Extraktionsmittel kann auch während des Prozesses zugegeben werden. Die Dauer der Einwirkung soll wenigstens ¼ Stunde betragen. Während des Prozesses entweichen weder Vanadinverbindungen noch Chlor (bei Abwesenheit von Salpeter) aus den Muffeln.

Nach dem Erkalten wird im Gegenstrom erst mit Wasser ausgelaugt, wobei der Alkaligehalt der Masse eine Wiederausfällung gelöster Vanadinsäure durch die basischen Bestandteile des Erzes verhindern soll. Der Nachteil des Alkalis ist, daß so eine ziemliche Menge Kieselsäure in wasserlösliches Silikat übergeführt wird. — Der Erzrückstand wird noch einmal mit verdünnter Säure ausgelaugt,

[1]) V.St.P. 862987 v. 13. VIII. 1907.
[2]) V.St.P. 1015469 v. 23. I. 1912. Met. a. Chem. Eng. 9. 499 (1911).

worauf man die saure und alkalische Lösung vereinigt. Aus der so erhaltenen neutralen Lösung gewinnt man durch Kupfer-, Eisen-, Blei- oder Kalksalze das betreffende Vanadat.

In der Abhandlung in „Metallurgical and Chemical Engineering" gibt Bleeker weitere Einzelheiten über den Prozeß. Beim Auslaugen des Röstguts erhält man zuerst eine farblose Lösung, die nur 1,1 g Vanadin im Liter enthält, neben viel Chlorkalzium, etwas Kochsalz und Kalziumkarbonat. Beim weiteren Auslaugen bekommt man eine gelb gefärbte Lösung, die reicher ist an Vanadin, bis 0,8%, während die späteren Lösungen wieder abnehmenden Gehalt zeigen. Behandelt man eine Tonne Erz mit einer Tonne Wasser in einzelnen Portionen, so weist Lösung I 10%, Lösung II 20% der gesamten Vanadinmenge auf. Mischt man beide, so entsteht ein Niederschlag von Calciumvanadat, der bis 18% V_2O_5 enthält und als Handelsprodukt brauchbar ist. Will man die basischen Verunreinigungen entfernen, so versetzt man bei 90° mit Soda in geringem Ueberschuß; Tonerde und Calciumkarbonat werden als grauer Schlamm gefällt, der noch bis 10% Vanadinsäure enthalten kann. Von Verunreinigungen bleibt nur die Kieselsäure in der Lösung, deren Entfernung für die meisten Zwecke unnötig ist.

Die durch das letzte Auslaugen mit verdünnter Säure erhaltene Lösung enthält Eisen, Kalk und Tonerde, von denen erstere sich bisweilen allmählich als Eisenvanadat abscheidet. Auch hier läßt sich die Reinigung mit Soda vornehmen, doch reißt der Niederschlag der Metalloxyde und Karbonate stets viel Vanadinpentoxyd mit.

Auch die Fällung der gereinigten Vanadatlösung macht ziemliche Schwierigkeiten. Ein großer Gehalt an Natriumsulfat soll Eisenvanadat in Lösung halten, und man muß dann einen Ueberschuß von Ferrosulfat anwenden. Enthält die Flüssigkeit freies Alkali, so wird der Niederschlag durch Eisenhydroxyd verunreinigt. Die Filtration des Eisenvanadinhydroxyds ist ebenfalls nicht leicht zu bewerkstelligen. Oft ist der Niederschlag kolloidal und läßt sich schlecht filtrieren. Das Auswaschen darf nicht zu weit getrieben werden, da schließlich wieder Vanadin in Lösung geht. Anderseits aber müssen auch die von dem voluminösen Niederschlag adsorbierten Neutralsalze (Natriumchlorid und Sulfat, Kalzium-, Aluminium-, Titan- und Siliziumverbindungen) möglichst vollständig ausgewaschen werden, da sonst bei der späteren Reduktion zu Ferrovanadium durch Verschlackung starke Verluste an Vanadin bewirkt werden können (in einem Fall gingen so 70% des Vanadiums verloren).

Aus obigen Ausführungen ist ersichtlich, daß die gegenwärtig ausgeübten Methoden zur Verarbeitung des Koloradosandsteins noch recht unbefriedigende Resultate liefern. Bei dem Tiefstand der Preise für Eisenvanadat und Ferrovanadium kommt es für den Produzenten in erster Linie darauf an, die Kosten für Hilfsstoffe und Arbeit möglichst niedrig zu halten, weniger dagegen, da der Fabrikant auch meist Grubenbesitzer ist, darauf, eine besonders gute Extraktion zu erzielen. Es lohnt sich eben bei der Konkurrenz der reichen peruanischen Erze nicht, die Ausbeute vermittels teurerer Extraktionsmittel, als es das Kochsalz ist, über einen gewissen Punkt hinaus zu treiben, ebenso wie es sich auch nicht rentiert, Erze zu verarbeiten, die weniger als 1% Vanadium enthalten. Eine Gesundung der Verhältnisse könnte wohl nur durch Auffindung einer guten Aufbereitungsmethode — ähnlich der von Fischer — bewirkt werden.

Ein noch ungünstigeres Verhalten soll nach Bleeker der Roscoelith zeigen, der etwas anders zusammengesetzt ist, wie der vanadinhaltige Bestandteil des „vanadiferous sandstone". Selbst mit einer Mischung von 50% Kochsalz und 50% Aetznatron sollen sich nur 60% des Vanadins extrahieren lassen, während Säuren von ganz geringer Einwirkung sind; lediglich Natriumsuperoxyd schließt vollständig auf, kommt aber natürlich ökonomisch nicht in Betracht. Vielleicht könnte sich in diesem Falle Natriumbisulfat als geeignetes Extraktionsmittel erweisen.

Ueber die Kochsalzröstung bei Carnotit vgl. S. 476.

Bleekers elektrolytische Methoden.

Zur Vermeidung der oben erörterten Uebelstände schlägt Bleeker elektrolytische Ausfällung des Eisenvanadats vor.

Die nach dem Auslaugen des Röstguts erhaltenen sauren und alkalischen Lösungen werden vereinigt — wobei sich etwas Calcium- und Eisenvanadat ausscheidet — und in die Fällbottiche gebracht; der Kalkgehalt des Niederschlags schadet dem Endprodukt nicht. Die Fällung der leicht sauren oder alkalischen Lauge geht in 8 Fuß langen hölzernen Trögen von 4 Quadratfuß Querschnitt vor sich. Die Stromzuführung (Spannung 4—5 Volt) geschieht durch Kupferschienen. Die Kathoden (Größe $18 \times 18 \times {}^1/_{16}$ Zoll) bestehen aus Eisen, Kupfer oder Kohle, die Anoden ($18 \times 18 \times 0{,}5$ Zoll) aus Gußeisen; der Abstand beträgt 4 Zoll. — Geht man von einer reinen Natriumvanadatlösung aus, so erfolgt die Abscheidung des Eisenvanadats sehr langsam und der Niederschlag haftet fest an der

Anode. Sind dagegen noch weitere Anionen vorhanden, so greifen diese die Anode an und beschleunigen die Ausscheidung des Vanadats; ebenso günstig wirkt auch die Anwesenheit von Eisenoxyd an der Anode. Das Eisenvanadat besitzt gelbe Farbe und enthält Vanadin in fünfwertiger Form im Gegensatz zu dem grauen, durch Fällen mit $FeSO_4$ erhaltenen Produkt, das, da das Ferrosulfat auf das Vanadinpentoxyd reduzierend wirkt, wohl nur aus einem Gemisch von Ferrihydroxyd und Vanadintetroxydhydrat besteht. — Der Kalk der Lösung scheidet sich bei der Elektrolyse teils anodisch als Vanadat, teils auch an der Kathode als Vanadat und Karbonat ab. Von einer ½ %igen Lösung lassen sich binnen 5 Minuten 95 % des Vanadingehalts bei 4 Volt und 300—400 Ampere abscheiden. Das Optimum der Temperatur beträgt 40°. Eine allzu hohe Stromdichte ist zu vermeiden, da sonst ein kolloidales Produkt erhalten wird. Sämtliche Verunreinigungen der Lauge finden sich in kleinen Mengen auch im Endprodukt vor, nämlich Natrium-, Kalzium-, Aluminium-, Eisen-, Silizium- und Titanverbindungen, ebenso eventuelles Arsen, das aber in den Sandsteinen nicht vorhanden ist. — Die verarmte Lauge kann nach der Elektrolyse wieder zum Auslaugen benutzt werden.

Auch andere Vanadate, z. B. auch Goldvanadat, dagegen nicht Platinvanadat, lassen sich auf diesem Wege gewinnen. Am wichtigsten ist die Herstellung des Kupfervanadats, die etwas schwieriger gelingt als die des Eisenvanadats. Die blaue oder grüne, mit Oxyd verunreinigte Kupferverbindung wird filtriert, in hölzernen Bottichen gewaschen und auf Kupferpfannen getrocknet. Das Material kann zur Herstellung von Kuprovanadium oder auch zur Gewinnung von technisch reiner Vanadinsäure dienen.

Gewinnung von Vanadinpentoxyd aus Kupfer-[1]) und Natriumvanadat.

Das Kupfervanadat ($Cu_3(VO_4)_2$, $CuVO_3$, CuV_4O_{11}) wird gut ausgewaschen und mit einer empirisch festgestellten Menge Schwefelsäure 1 : 1 zersetzt. 25 % der Vanadinsäure scheiden sich ab, während der Rest mit dem Kupfer in Lösung geht. Das Pentoxyd wird gewaschen und besitzt einen Reinheitsgrad von 80—90 %. Die Lösung wird durch Zusatz frischen Kupfervanadats neutralisiert, und das Kupfer wird elektrolytisch (Kupferkathode und Kohle- oder Platinanode) abgeschieden; gleichzeitig wird das Vanadin zur vierwertigen

[1]) V.St.P. 1 049 330 v. 7. I. 1913.

Stufe reduziert und kann durch Eindampfen gewonnen werden. Besser aber benutzt man die entkupferte Lauge zum Zersetzen neuen Kupfervanadats usf.

Bleeker meint selbst, daß das Verfahren keine ökonomische Bedeutung hat. Zudem soll die elektrolytische Kupferabscheidung nicht ganz quantitativ verlaufen und ferner soll sich die Lösung sehr bald derartig mit Gips anreichern, daß neue Säure anzuwenden ist.

Eine andere Methode Bleekers besitzt lediglich wissenschaftliches Interesse. Ein Block von geschmolzenem reinen Kupfervanadat (Schmelzpunkt 700 °) dient als Kathode, ein Platinblech als Anode. Der Elektrolyt besteht aus reinem Wasser, in welchem das Vanadium zu einem kleinen Teil löslich ist, der zur Stromleitung genügt, bis sich die Lösung mit Vanadinpentoxyd gesättigt hat. 100%ige Vanadinsäure scheidet sich an der Anode ab, während das Kupfer an der Kathode haften bleibt.

Auch aus Natriumvanadatlösung will Bleeker auf elektrolytischem Wege Vanadinpentoxyd abscheiden. Die Lösung, die etwas überschüssige Soda enthalten soll, wird auf 30° Bé konzentriert und in eine Tonzelle von 8 Liter Inhalt gebracht, die sich in einem 5—10 Gallonen fassenden Bottich befindet; letzterer ist mit verdünnter Lauge gefüllt. Die Kathode besteht aus Eisen oder Kupfer, die Anode aus einem Platinblech von 6 × 6 Zoll Oberfläche. Elektrolysiert wird mit einer Spannung von 6—8 Volt und einer Stromdichte von 30 Ampere pro Quadratfuß Anodenfläche.

Cl- oder SO_4-Ionen dürfen nicht anwesend sein, da sich sonst nicht alles Vanadinpentoxyd an der Anode abscheidet. Die bei der Extraktion des mit Kochsalz gerösteten Sandsteins erhaltenen Laugen sind also nicht verwendbar, sondern es darf in diesem Fall nur Soda und Aetznatron zum Aufschließen des Erzes benutzt werden.

Kieselsäure und Kalk fallen im Anfang der Analyse im Anodenraum aus und werden durch Filtration beseitigt. Das sich abscheidende Vanadinpentoxyd soll getrocknet 98% V_2O_5 neben etwas CaO und SiO_2 enthalten.

Der Prozeß besitzt bisher keinerlei praktische Bedeutung.

Verfahren von Handy [1]).

Der von Handy patentierte Prozeß bezieht sich ebenfalls auf die Röstung mit Kochsalz und zwar soll das Verfahren in erster

[1]) V.St.P. 831280 v. 18. IX. 1906.

Linie auf die Verarbeitung der peruanischen Sulfide Anwendung finden.

Der Patronit, der meist etwa 30% Schwefel, 40% Vanadinsulfid und 30% Gangart enthält, wird entweder an der Luft oder besser (in Stücken oder als Pulver) in einem Strom von Leucht- oder Generatorgas erhitzt, wobei der entweichende Schwefel kondensiert wird; weiterhin läßt sich noch etwas Schwefel gewinnen, indem man ein beschränktes Quantum Luft zutreten läßt. Dann röstet man vollends ab und erhält den Rest des Sulfidschwefels als SO_2. Schwefel und Schwefeldioxyd sind, da meist kein Arsen im Erz vorhanden ist, vollständig rein.

Das erhaltene Produkt, das in der Hauptsache aus rohem Vanadinpentoxyd besteht, wird mit dem Extraktionsmittel, Alkalichlorid, -sulfat, -karbonat oder -hydroxyd gemischt und unter Luftzutritt geröstet, wobei die Vanadinsäure die flüchtigen Säuren austreibt.

Hat man Kochsalz angewandt, so entweicht hierbei neben Salzsäuregas auch Chlor, da die Vanadinoxyde als Sauerstoffüberträger wirken. Das zweckmäßigste Mischungsverhältnis ist 4 Atome Natrium auf 1 Molekül Vanadinpentoxyd, d. h. $^5/_4$ Teile Kochsalz auf 1 Teil V_2O_5.

Kochsalz oder Natriumsulfat kann auch schon dem rohen Sulfid beigemengt werden; es hat dies den Vorteil, daß die Masse während der Abröstung des Schwefels nicht zusammensintert, ohne daß sich die genannten Salze an der Reaktion beteiligen; immerhin muß dann die Temperatur möglichst niedrig gehalten werden.

Nach dem Rösten und Erkalten wird entweder mit heißem Wasser im Gegenstrom ausgelaugt, wobei eine kochsalzhaltige Pyrovanadatlösung erhalten wird, oder man wäscht erst mit etwas kaltem Wasser, wobei hauptsächlich Kochsalz in Lösung geht, und extrahiert dann das fast reine Pyrovanadat in der Hitze. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, das Vanadat eventuell durch Waschen von anhaftendem Kochsalz befreit und die reine Substanz wieder in Wasser gelöst. Die gereinigte oder rohe Lösung wird konzentriert und das mehr oder minder reine Pentoxyd durch Säuren abgeschieden. Zu diesem Zwecke kann Schwefelsäure benutzt werden oder auch, was wegen der oxydierenden Wirkung besonders vorteilhaft erscheint, das beim Rösten entweichende Gemisch von Salzsäuregas und Chlor. Schwefeldioxyd dagegen, das Handy ebenfalls vorschlägt, läßt sich wohl nicht zur Abscheidung von Vanadinpentoxyd benutzen, da dieses

unter Reduktion zu Tetroxydsulfat leicht wieder in Lösung geht. — Analog wird auch aus den Waschwässern nach dem Eindampfen und Ansäuern etwas Pentoxyd gewonnen.

Auch durch Fällen mit Ferrosulfat, Kalk oder Baryt läßt sich das in den Laugen enthaltene Vanadin zur Abscheidung bringen. Die erhaltenen Vanadate können ebenso wie das Pentoxyd direkt zur Ferrovanadiumherstellung im elektrischen Ofen Verwendung finden.

Handy behauptet, nach seinem Verfahren auch Blei- und Zinkvanadate aufarbeiten zu können. Er ist damit jedoch im Irrtum, denn es ist ja hier keine freie Vanadinsäure vorhanden, welche die Salzsäure des Kochsalzes auszutreiben vermag. Die Umsetzung mit NaCl findet jedenfalls unterhalb von dessen Schmelzpunkt nicht statt, ebenso wie auch Natriumsulfat erst in geschmolzenem Zustand mit Bleivanadat reagiert. Im ersteren Fall müßte, selbst wenn die Umsetzung in Natriumvanadat und Bleichlorid eingetreten wäre, sich beim Auslaugen das Bleivanadat zurückbilden und auch im letzteren Fall findet man neben dem Natriumvanadat noch viel Bleivanadat, da dieses eher noch etwas schwerer löslich ist als Bleisulfat.

Verfahren nach Gin[1]).

Gleichfalls ein Verfahren zur Verarbeitung von Vanadinsulfid ist von Gin angegeben worden. Er empfiehlt, das Erz mit Natriumsulfat und Kohle in Muffeln zu erhitzen, wodurch Sulfovanadat gebildet wird. Beim Auslaugen erhält man eine dunkelrote Lösung des Sulfosalzes, das durch Hindurchleiten von Luft zu Natriumvanadat oxydiert wird. Schließlich wird Kalziumvanadat durch Zusatz von Kalkmilch ausgefällt. Das Verfahren hat bisher keine praktische Bedeutung erlangt.

Verfahren von Herrenschmidt[2]).

Herrenschmidts Patente beziehen sich hauptsächlich auf die Verarbeitung des spanischen Vanadinits von Santa Marta, der aufbereitet meist 12—14 % V_2O_5 und 50 % Blei enthält. Das Erz wird in le Genest (Mayenne) auf dem Werk von Bas-Coudray mit Soda

[1]) Transact. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 424 (1909).

[2]) D.R.P. 173900 v. 12. VII. 1903. Ferner patentiert in England, Frankreich, Oesterreich, Spanien, Ungarn und den Vereinigten Staaten. Compt. rend. **139**, 635 (1904). Metallurgie **1**, 524 (1904).

und Kohle im Flammofen geschmolzen. Es bildet sich silberhaltiges Blei und eine Schlacke bestehend aus Natriumsilikat, Aluminat, Vanadit und Eisenoxyd. Diese wird nochmals im Flammofen geschmolzen, durch Lufteinblasen oxydiert und so leichter wasserlöslich gemacht. Die geschmolzene Masse wird durch Eingießen in kochendes Wasser granuliert und ausgelaugt. Nach dreimaligem Auswaschen enthält der Rückstand (280 kg aus einer Tonne Erz) neben Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 nur noch 2% Vanadin, von dem 95% in Lösung gegangen sind. Der Rückstand wird eventuell noch einmal mit Schwefelsäure extrahiert, die erhaltene Lösung mit Soda übersättigt, filtriert und der Hauptlösung zugefügt.

Die tonerdefreie Natriumvanadatlösung läßt sich auf verschiedene Weise aufarbeiten. Entweder wird eingedampft bis zur Kristallisation des Natriumvanadats oder besser wird von einer früheren Darstellung herrührende Vanadinsäure eingerührt (eventuell auch Vanadinsulfat oder -chlorid hinzugefügt), wodurch alle Kieselsäure ausgefällt wird. Diese Operation kann auch dahin abgeändert werden, daß man einen empirisch festgestellten Teil der Lösung konzentriert, durch Schwefelsäure von 66 Bé Kieselsäure und Vanadinsäure zusammen ausfällt und diese Mischung unter Umrühren zu dem Hauptteil der Lösung hinzufügt; das Vanadinpentoxyd geht wieder in Lösung und fällt die noch gelöste Kieselsäure vollends aus. Letztere wird auf Filterpressen abgepreßt, und die fast reine Vanadatlösung wird stark konzentriert. Das Pentoxyd wird durch Schwefelsäure mit einem Reinheitsgrad von 92—95% ausgefällt, oder aber man dampft zur Trockne, raucht die überschüssige H_2SO_4 weg und befreit die Vanadinsäure durch Auswaschen von dem Natriumsulfat.

Auch lassen sich direkt zur Reduktion auf elektro- oder aluminothermischem Wege geeignete Vanadate gewinnen, wenn man die Natriumvanadatlösung mit Eisen-, Nickel- oder Kupfersalzen fällt. Herrenschmidt will beobachtet haben, daß sich nur aus roher Vanadatlösung eine vollständige Ausfällung des Pentoxyds erzielen läßt, während bei der reinen Lösung ein Zusatz von Soda erforderlich ist. Die Verwendung des Pentoxyds an Stelle von Vanadaten hat den Vorteil bei der Herstellung von Legierungen, daß sich diese mit ganz bestimmtem Prozentgehalt gewinnen lassen. Herrenschmidt hat auf diese Weise Nickelvanadium hergestellt.

Ein Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist, daß das Arsen, welches oft reichlich im Vanadinit vorhanden ist, nicht entfernt wird und das Endprodukt verunreinigt. Ein weiterer Uebelstand ist der

Verbleib der 2 % V_2O_5 in der Schlacke, was einen Verlust von 5 % der gesamten Vanadinmenge ausmacht. Beides soll durch die weiter unten beschriebenen Prozesse vermieden werden.

Die Beobachtung der Tatsache, daß sich Kieselsäure aus der Lösung des Alkalisalzes durch Vanadinsäure verdrängen läßt, ist eigentlich das einzig Neue an dem Herrenschmidtschen Verfahren. Demgemäß stellt das deutsche Patent nur die Gewinnung von Vanadinsäure aus alkalischen Lösungen unter Schutz, während das amerikanische Patent die Ausdehnung des Verfahrens auf Wolfram, Molybdän und Titan zuläßt und die französischen Patente [1]) sich auf den Prozeß in seiner Gesamtheit beziehen.

Das etwas unklar abgefaßte französische Patent Nr. 328 421 erweitert den Rahmen des Prozesses noch beträchtlich, indem es auch noch die Reduktion des Bleivanadats mit Schwefelnatrium oder mit Natriumsulfat und Kohle beansprucht, ferner die Behandlung der Koloradosande mit Schwefelsäure von 50 Bé. Aus dieser Lösung soll durch Eisensalze und Soda das Vanadin ausgefällt werden (was natürlich ein sehr unreines Produkt ergeben würde), oder es soll mit Soda übersättigt und mit Chlor oder Chlorkalk oxydiert werden, wobei Natriumvanadat in Lösung geht. Die letztere Methode wurde bereits von Wöhler u. a. angewandt.

Verfahren von Gin [2]).

Gin machte auf dem Londoner Kongreß für angewandte Chemie 1909 Mitteilung von einem Verfahren zur Aufarbeitung von Vanadinit, das sich nicht sehr wesentlich von dem vorher besprochenen unterscheidet. Das Erz, das beispielsweise 9 % V_2O_5, 12 % SiO_2, über 50 % PbO neben je 1—5 % Al_2O_3, P_2O_5, CuO, CaO, Fe_2O_3 und CO_2 enthält, wird mit Kohle im elektrischen Ofen oder auch im Wassermantelofen reduziert. Aus einer Tonne Erz und 60 kg Kohle erhält man neben 490 kg Blei und 35 kg Kupfer 300 kg Schlacke, die etwa folgendermaßen zusammengesetzt ist:

V_2O_3 . . .	24 %	P_2O_5 . . .	9,3 %
SiO_2 . . .	39 „	CaO . . .	15 „
Al_2O_3 . . .	3,3 „	FeO . . .	9,4 „

Der Zusatz eines Flußmittels ist bei der Operation nicht nötig. Die Schlacke wird fein gemahlen und zur Oxydation des Vanadin-

[1]) F.P. 328 421 v. 10. I. 1903 und 334 333 v. 27. VI. 1903.

[2]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 413 (1909). Z. angew. Ch. **1909**, 1268.

trioxyds im elektrischen Ofen im Luftstrom erhitzt oder in einem mit Generatorgas geheizten Flammofen oxydierend geschmolzen. In beiden Fällen wird dann Soda und etwas Salpeter zur Vollendung der Oxydation hinzugefügt und erhitzt, bis die Masse geschmolzen ist. Nach dem Abkühlen wird fein gepulvert und mit heißem Wasser extrahiert, wobei Natriumsilikat, -phosphat, -aluminat und -vanadat in Lösung gehen. Kieselsäure und Tonerde werden durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und abfiltriert. Zu der Lösung wird dann die berechnete Menge Ammoniumkarbonat und außerdem Salmiak hinzugefügt, worauf nach dem Eindampfen Ammoniummetavanadat sich ausscheidet. Phosphat und eventuell noch vorhandenes Arseniat bleiben in Lösung. Das vanadinsaure Ammonium wird gewaschen, getrocknet und schließlich zur Entfernung der letzten Spuren Natriumphosphat und Karbonat noch einmal mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen.

Sind größere Mengen Kieselsäure und Phosphorsäure in dem Produkt enthalten, so röstet man zur Bildung von V_2O_5 und löst wieder in Ammoniak; die Kieselsäure bleibt zurück, während die Phosphorsäure mit in Lösung geht und bei dem erneuten Ausfällen von NH_4VO_3 mit Salmiak gelöst bleibt. Das reine Metavanadat wird zu V_2O_5 kalziniert, wobei 70 % des verbrauchten Ammoniaks wiedergewonnen werden. Das in der Mutterlauge vorhandene Ammoniak wird durch Erhitzen mit Kalkmilch ausgetrieben, wodurch gleichzeitig die Phosphorsäure ausgefällt und die Soda kaustiziert wird; letztere kann durch die Kohlensäure der Kalköfen wieder regeneriert werden.

Für den Fall, daß es sich um die Verarbeitung sehr kieselsäurereicher Erze handelt, gibt Gin einer Kombination des besprochenen Verfahrens mit der später erwähnten Bisulfatschmelze den Vorzug. Die bei der Reduktion erhaltene Schlacke wird mit $NaHSO_4$ geschmolzen und dann wie unten weiter behandelt.

Für seinen Prozeß gibt Gin folgende Zahlen an:

a) Verbrauchte Materialien in Kilogramm:

	pro Tonne Erz	pro Tonne V_2O_5	
Vanadinit 9,3 % V_2O_5	1000	11400	(Ausbeute also 94,3 %)
Koks für Reduktion	70	800	
Elektroden	35	400	
Verlust an Soda	22	300	
Natronsalpeter	44	600	
Ammoniumkarbonat	14	160	
Kohlenverbrauch für Eindampfen, Rösten usw.	175	2000	

b) Verbrauch an elektrischer Kraft:

	600 Kw.-Std.	6840 Kw.-Std.

c) Erhaltene Produkte in Kilogramm:

	pro Tonne Erz	pro Tonne V_2O_5
Schlacke von 25% V_2O_5	308	3500
Blei	473	5400
Kupfer	37	420

d) Kosten pro Tonne V_2O_5:

Vanadinit 9,3% (11400 t à $ 80.—)	1112.—
Koks (8 $ pro Tonne)	6.40
Elektroden (7 $ pro 100 kg)	28.—
Soda (4 $ pro 100 kg)	12.—
Natronsalpeter (8 $ pro 100 kg)	48.—
Ammoniumkarbonat (12 $ pro 100 kg)	19.20
Kohle (6 $ pro Tonne)	12.—
Feuerfeste Materialien und Diverses	12.40
6840 Kw.-Std. à 0,01	68.40
Lohn	9.60
Reparaturen	8.—
Abschreibungen	16.—
Verpackung	4.—
Zinsen für Rohmaterialien und lagernde Fertigprodukte	10.—
Generalunkosten, Transportspesen usw.	24.—
	1390.— $

= 5840 Mk. oder 5.84 Mk. pro Kilo V_2O_5

Abzuziehen wäre noch eventuell der Erlös für das als Nebenprodukt gewonnene Blei und Kupfer.

Ziemlich niedrig erscheint in der Kostenaufstellung der Ansatz für Arbeitskosten. Gin rechnet offenbar mit 8—10 Schichten, um die 11,4 t Vanadinit durchzusetzen; es handelt sich demnach um eine Anlage größten Stils, die täglich ein solches Quantum zu verarbeiten vermag.

Das Verfahren gibt ebenso wie der unten besprochene Prozeß von Perret bessere Ausbeute als das von Herrenschmidt; auch wird die 8—10 Tage dauernde Oxydation der Schlacke mittels Luftsauerstoff vermieden.

Günstig erscheint ferner, daß die Reduktion des Erzes ohne Zusatz von Soda ausgeführt wird, da so der größte Teil des Arsens durch Verflüchtigung entfernt wird.

Verfahren von Perret[1]).

Fast gleichzeitig mit Gin veröffentlichte auch Perret ein ganz ähnliches Verfahren zur Verarbeitung von Vanadinit. (Belgische

[1]) D.R.P. 264373 v. 12. X. 1910. Ferner patentiert in Frankreich, Belgien, England, Oesterreich und den Vereinigten Staaten.

Priorität vom 24. November 1909.) Das Patent bezieht sich auf alle Metalle, deren höchste Oxydationsstufen in Alkali löslich sind, also auch auf Molybdän, Wolfram, Niob und Tantal; als Beispiel ist jedoch nur die Gewinnung des Vanadinpentoxyds angeführt.

Perret geht wie Gin von der bleifreien Schlacke aus, die bei der Reduktion des Vanadinits erhalten wurde, ferner von Mineralien, die Vanadin an Kieselsäure, Kalk, Tonerde oder Eisen gebunden enthalten, Zwischenprodukten wie Eisenvanadat, Schlacken vom Herrenschmidtprozeß usw.

Das Material wird mit so viel Soda vermengt, daß die Masse zu schmelzen vermag; außerdem richtet sich der Sodazusatz nach dem Gehalt an Vanadin- und Kieselsäure. Man trägt portionsweise in einen Flammofen ein, bis dieser fast gefüllt ist, und gibt, nachdem die Masse geschmolzen ist, noch 1—2 % Natronsalpeter, zweckmäßig mit ebensoviel Soda vermischt, dazu (eventuell auch noch, je nach dem Kieselsäuregehalt, 3—4 % Kalk als grobes Pulver). Durch den Salpeter wird die Oxydation vollendet. und zwar soll nach der Meinung Perrets dadurch, daß das Oxydationsmittel erst zuletzt zugegeben wird, eine geringere Abnutzung der Ofenwände bewirkt werden. Nach dem Verschwinden der rötlichen Dämpfe wird die Masse aus dem Ofen herausgeholt und mit kaltem Wasser oder verdünnter, von einem früheren Prozeß herrührender Lauge abgeschreckt, wobei das Material zerfällt und leichter ausgelaugt werden kann. Unter Umständen kann es wiederum günstiger sein, langsam abzukühlen, falls nämlich die Schmelze beim raschen Erstarren glasig werden würde; die Masse wird dann in 10—15 cm tiefe Löcher am Boden gegossen, wo sie zu Blöcken erstarrt.

In beiden Fällen wird das Material gebrochen und mit heißem Wasser ausgelaugt; der Schlamm wird in Filterpressen abgepreßt. Die Lauge wird wieder zum Abschrecken benutzt und auf diese Weise konzentriert. Die Lösung enthält Vanadat, Silikat und Aluminat, jedoch sicher kein Pervanadat, wie der Erfinder irrtümlich meint. Die weitere Aufarbeitung kann wie bei Gin mit Ammoniumkarbonat erfolgen, oder man gewinnt, ähnlich wie beim Herrenschmidtverfahren, direkt das Pentoxyd.

Die Entfernung der Kieselsäure kann auf drei verschiedene Weisen erfolgen:

Der erste Weg nutzt die von Herrenschmidt erkannte Tatsache aus, daß Kieselsäure aus alkalischer Lösung durch Vanadinsäure verdrängt wird. Perret dampft auf 45 Bé ein und fällt den größten

Teil des SiO_2 durch Schwefelsäure von 53 Bé aus (die fraktionierte Fällung wurde schon von Czudnowicz u. a. ausgeführt). Dann wird bei 80° ein Korb aus Drahtgeflecht, der mit Vanadinpentoxyd angefüllt ist, in der Flüssigkeit auf und ab bewegt, wodurch der Rest der Kieselsäure abgeschieden wird. Man dekantiert und filtriert den Niederschlag auf der Filterpresse ab. Die Lösung versetzt man mit etwas Natriumhypochlorit (1 Teil auf 100 Teile V_2O_5) und fällt dann die Vanadinsäure mit Schwefelsäure aus. Das Arbeiten in „oxydierender Atmosphäre" gewährleistet eine fast quantitative Abscheidung des Pentoxyds, das sonst im Moment des Ansäuerns die Tendenz hat, in die stärker basische vierwertige Form überzugehen (vgl. hierzu das weiter unten besprochene Verfahren von Saklatwalla). Das Vanadinpentoxyd wird abgepreßt und kalziniert. Aus der Lauge läßt sich durch Eisen- oder Kalksalze und Soda noch etwas Vanadat abscheiden. Auch die abgepreßte Kieselsäure enthält noch kleine Mengen Vanadin; man digeriert mit Soda und läßt die so gewonnene dünne Lauge wieder in den Betrieb zurückgehen.

Bei der zweiten Modifikation des Prozesses wird die Vanadinsäure zusammen mit der Kieselsäure durch genaues Neutralisieren der Lauge ausgefällt. Der Niederschlag wird mit 1—2 %iger Sodalösung gewaschen und in der Filterpresse abgepreßt. Dann wird in einem Kessel 1—2 Stunden mit Soda (2 Teile auf 1 Teil V_2O_5) digeriert; vorher, während des Digerierens oder zum Schluß wird Natriumhypochlorit oder Chlorkalk hinzugefügt. Die vorher grüne Masse färbt sich orange, und die gesamte Vanadinsäure geht in Lösung, während die Kieselsäure zurückbleibt und abgepreßt wird. Man dampft auf 40° Bé ein, fällt das Pentoxyd mit Schwefelsäure von 53° Bé aus, filtriert es in der Presse ab und wäscht es mit ganz verdünnter Sodalösung. Perret ist der irrtümlichen Meinung, daß das Pentoxyd V_2O_7 (das Anhydrid der äußerst labilen HVO_4) enthalte. Er will mit der Annahme offenbar die Wirkung des Hypochlorits erklären, was jedoch, wie oben erwähnt, wohl nur der Entstehung niederer Oxydationsstufen entgegenwirkt.

Eine dritte Variante ist Gegenstand eines besonderen Zusatzpatentes geworden[1]). Perret versetzt die kieselsäurehaltige Lauge mit Tonerdesalzen, wodurch Aluminiumsilikat niedergeschlagen wird. Die weitere Verarbeitung erfolgt dann wie oben.

Das deutsche Patent 264373 ist etwas enger gefaßt als die

[1]) D.R.P. 265769 v. 19. II. 1913.

Auslandspatente. Es wird darin nur die Verarbeitung der Lauge unter Schutz gestellt und von dem ja längst bekannten Schmelzprozeß lediglich die kleine Modifikation, den Salpeter erst am Schluß zuzugeben.

Patent der Société Jaboulay[1]).

Dieses Verfahren sucht vanadinhaltige, bei der Chromatfabrikation abfallende Laugen nutzbar zu machen. Man macht ammoniakalisch und fügt Manganochlorid oder -sulfat hinzu, wodurch Ammoniummanganvanadat abgeschieden wird. Eventuell läßt man auch erst die Chromate auskristallisieren und verfährt mit der Mutterlauge wie angegeben. Das Vanadat kann direkt zum Eisen im elektrischen Ofen hinzugefügt werden.

Irgendwelche Bedeutung kommt dem Verfahren wohl nicht zu.

C. Extraktion mit Säuren.

Verfahren von Poulot und Volleque[2]).

Poulot und Volleque errichteten die erste Anlage in Kolorado zur Verarbeitung von Carnotit. Sie extrahierten das Erz mit Schwefelsäure und fällten die erhaltene Lösung mit Soda, wobei ein aus Eisen- und Kalkvanadat, Natriumuranat (16—18 % U_3O_8) usw. bestehender Niederschlag gewonnen wurde. Dieser wurde getrocknet und als Rohmaterial für die Urangewinnung nach Deutschland verkauft.

Der erwähnte Prozeß erwies sich als unrentabel, und die Unternehmer arbeiteten ein neues Verfahren aus, das gleichzeitig die Gewinnung des Vanadiums ermöglichen sollte. Sie rösteten mit Kochsalz, wodurch das Vanadin in lösliches Natriumvanadat, das Uran in wasserunlösliches Uranat übergeführt wurde. Das Vanadin wurde mit Wasser ausgezogen und mit Kalk niedergeschlagen. Der uranhaltige Rückstand wurde in Säure gelöst, überschüssige Soda wurde bei Siedetemperatur hinzugefügt, und der aus Eisenhydroxyd, Kalziumkarbonat usw. bestehende Niederschlag wurde abfiltriert. Das als Natriumuranylkarbonat in Lösung befindliche Uran wurde schließlich durch Natronlauge als oranges $Na_2U_2O_7$ ausgefällt.

Der Prozeß war von den Erfindern an die Western Refining Co. übertragen worden, die ihn jedoch alsbald wegen der großen technischen Mängel sowie aus finanziellen Gründen aufgab. Es machen

---

[1]) F.P. 415008 v. 1. IV. 1910.

[2]) Mines a. Minerals **30**, 139 (1909). C. **1910**, I, 1580.

sich eben auch hier die bereits geschilderten Nachteile der Kochsalzröstung, besonders die schlechte Ausbeute bemerkbar; auch fällt das Natriumuranat stark vanadinhaltig aus.

Verfahren von Ohly[1]).

Ohly hat ebenfalls ein Verfahren zur Verarbeitung von Carnotit beschrieben. Er zerkleinert das Erz bis auf 60 Maschen, rührt es mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure an und erhitzt mit Dampf, bis der Rückstand (der zur Bereitung künstlicher Fullererde dienen soll) frei von Uran und Vanadin ist. Die Lösung soll dann mit der annähernd berechneten Menge Salmiak versetzt und zur Kristallisation eingedampft werden. Das ausgeschiedene Ammoniumvanadat wird aus Salmiaklösung umkristallisiert und mit Alkohol gewaschen. Die noch Vanadin enthaltende Mutterlauge wird zur zweiten Kristallisation eingedampft und soll dann angeblich praktisch vanadinfrei sein. Die Lauge wird dann wie oben auf Natriumuranat verarbeitet.

Entgegen den Angaben Ohlys läßt sich eine befriedigende Abscheidung des Ammoniumvanadats aus saurer Lösung wohl kaum erzielen. Versetzt man eine schwach mineralsaure Lösung des fünfwertigen Vanadins (die salz- oder schwefelsaure Lösung müßte also erst oxydiert werden) mit Salmiak, so erhält man zwar eine Ausflockung von Vanadinpentoxydhydrat und auch beim längerem Stehen Abscheidung des roten sauren Ammoniumsalzes; technisch genügend ist die Ausbeute jedoch nicht.

Verfahren von Fleck, Haldane und Lyman[2]).

Nach dieser Methode wird der Carnotit mit 15—20 Gewichtsprozente enthaltender Schwefelsäure (10 Pfund H_2SO_4 von 65 Bé pro Tonne Erz) ausgekocht. Die erhaltene Lösung wird mit frischem Erz abgesättigt, wobei sich ein Teil des Urans und Vanadins (wohl durch den Kalkgehalt des Erzes als Vanadat und Uranat, nicht, wie die Erfinder vermeinen, als „basische Sulfate und Karbonate") wieder niederschlägt. Das angereicherte Erz wird mit frischer Säure extrahiert und die Rückstände werden mit verdünnter Säure gewaschen.

In die fast neutrale Lösung wird Schwefeldioxyd eingeleitet, wodurch Eisen und Vanadin reduziert werden; es wird dann bei der

---

[1]) Oe. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 232. C. **1906**, II, 465.

[2]) V.St.P. 880645 v. 18. VI. 1907 und 890584 v. 30. IX. 1907. C. **1910**, I, 1580.

späteren Fällung weniger Eisen mit niedergeschlagen. Man fügt so lange Kalk zu der Lösung, als noch kein Vanadin und Uran ausfallen, und filtriert den ausgeschiedenen Gips ab. Dann wird gekocht und vollständig mit Kalk gefällt; der Niederschlag besteht aus Kalziumuranat, -sulfat, Vanadintetroxyd, Eisenverbindungen usw. Man extrahiert ihn kalt mit schwefliger Säure, wobei Uran und Vanadin mit Eisen in Lösung gehen. Nach dem Filtrieren wird gekocht, hierbei scheidet sich Uranylsulfit, $UO_2SO_3 . aq$ ab (SO_2 wird dabei zum Teil wiedergewonnen), während Vanadin in Lösung bleibt. Letzteres wird zusammen mit dem Eisen durch Kalk ausgefüllt.

Ganz befriedigend ist die auf solche Weise erfolgende Trennung der beiden wertvollen Bestandteile jedenfalls nicht. Das Verfahren ist ebenso wie die oben beschriebenen Methoden zur Verarbeitung von Carnotit durch den Prozeß von Fischer weit überholt.

Verfahren von Auchinachie[1]).

Das Vanadinerz wird mit seinem eigenen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure zu einer dünnen Paste angerührt und in gußeisernen Gefäßen 2—6 Stunden erhitzt; besteht das Material aus imprägniertem Sandstein (Roscoelith), so wird Natronsalpeter zur Oxydation hinzugefügt. Nach dem Abkühlen wird in Tongefäßen mit 4 Teilen Wasser verdünnt und absitzen gelassen. Die blaue Flüssigkeit wird abgezogen, und das Vanadin soll entweder elektrolytisch als Pentoxyd oder durch Neutralisation mit Soda als Trioxyd (nach der Meinung des Erfinders) abgeschieden werden. Der Kieselsäure und Tonerde (wohl auch Eisen) enthaltende Niederschlag wird mit einem Gemisch von 10 %iger Schwefelsäure und 10 %iger Salpetersäure gekocht, wodurch er von Verunreinigungen befreit und in Pentoxyd übergeführt wird.

Die Angaben des Patentes sind etwas unklar. Die bei der Extraktion erhaltene Lösung soll blau gefärbt sein, muß also das Vanadin nicht in dreiwertiger, sondern in vierwertiger Form enthalten (die Reduktion von $V^{\cdots\cdots}$ zu $V^{\cdots\cdot}$ wird vielleicht durch die Wandung des gußeisernen Gefäßes bewirkt); der durch Soda erzeugte Niederschlag besteht dementsprechend wohl aus $V_2O_4 . aq$.

Bei der Reinigung und Umwandlung des Niederschlags in Pentoxyd mittels Schwefel- und Salpetersäure geht ein beträchtlicher Teil des wertvollen Materials wieder in Lösung, und es fehlen die An-

[1]) E.P. 12727/1903 v. 14. IX. 1904 und 22422/1904 v. 18. X. 1905.

gaben im Patent, wie dieser gewonnen werden soll. Das Endprodukt dürfte ferner nur bei Verwendung vanadinreicher, an schwefelsäurelöslichen Verunreinigungen armer Erze den handelsüblichen Reinheitsgrad (kalziniert wenigstens 85 % V_2O_5) aufweisen.

Auchinachie bezieht auch die ja schon vorher von Moissan ausgeführte Reduktion im elektrischen Ofen mit in das Patent ein. Er will mit einem Teil Kohle, vorzugsweise Ruß, bei 2000 ° reduzieren (50 Volt, 400 Amp.). Das (kohlenstoffhaltige) Vanadinmetall soll gebrochen und durch Waschen von Kohlenpartikeln befreit werden.

Verfahren von Saklatwalla[1]).

Das an die American Vanadium Co. übertragene Verfahren soll für jede Art von Erz Anwendung finden. Das Material wird bis auf 60—80 Maschen zerkleinert und dann mit einer geeigneten Säure (zweckmäßig H_2SO_4 1 : 1) mittels Dampf ausgekocht. Man läßt absitzen, dekantiert und versetzt, nachdem man eventuell die Säure mit Soda abgestumpft hat, in Fällbottichen mit der berechneten Menge eines starken Oxydationsmittels. Besonders geeignet sind hierzu Natrium- und Kaliumchlorat, überhaupt Chlor-Sauerstoffverbindungen, ferner Ammoniumpersulfat, endlich auch das oxydhaltige Chlor, das aus Chlorat und Salzsäure erhalten wird. Beim Kochen scheidet sich technisch reines Vanadinpentoxydhydrat ab, das abfiltriert, gewaschen und kalziniert wird.

Die Mutterlauge wird zur Extraktion frischen Erzes benutzt; der Chlorgehalt soll sich besonders bei Sulfiden als nützlich erweisen.

Saklatwalla macht von der längst bekannten Tatsache Gebrauch, daß schwach saure Lösungen des fünfwertigen Vanadiums beim Kochen den größten Teil des wahrscheinlich kolloidal gelösten Pentoxyds ausfallen lassen. Das zugesetzte Oxydationsmittel verbessert die Ausbeute, indem es der Tendenz des Vanadiums entgegenwirkt, in die stärker basische vierwertige Form überzugehen (vgl. oben Verfahren von Perret). Reduktion des Pentoxyds erfolgt sehr leicht durch Staubteilchen, ja Prandtl hat sogar bei einer Lösung von V_2O_5 in konzentrierter H_2SO_4 Sauerstoffentwicklung beobachtet. — Die oxydierende Wirkung ist jedenfalls die Hauptfunktion des Chlorats; daneben könnte man vielleicht das dadurch bewirkte Abschwächen der sauren Reaktion als Erklärung mit heranziehen.

---

[1]) D.R.P. 266220 v. 12. III. 1912 und 270346 v. 13. III. 1912. Ferner patentiert in Frankreich, England, Oesterreich und den Vereinigten Staaten.

Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die das Kochen mit Schwefelsäure 1 : 1 usw. mit sich bringt, besitzt das Verfahren einen Nachteil, der aus dem Patent nicht hervorgeht; dieses schweigt sich nämlich über die Aufarbeitung der noch stark vanadinhaltigen Restlaugen vollständig aus. Der Vorschlag, diese wieder zum Extrahieren zu benutzen, mag bei dem nur wenig Verunreinigungen enthaltenden abgerösteten Patronit als brauchbar erwiesen worden sein, bei den anderen, Kupfer, Eisen, Kalk usw. enthaltenden Erzen aber dürfte sich die Säure so stark mit diesen anreichern, daß sie zu weiterer Extraktion unbrauchbar wird. Zur Gewinnung des Vanadins muß die Restlauge dann für sich aufgearbeitet werden, was das Verfahren natürlich noch kompliziert.

D. Schmelzen mit Bisulfat.

Verfahren von Procter Smith[1]).

Dieses Verfahren bezieht sich in erster Linie auf die Verarbeitung von Bleivanadat, und zwar wird ein Erz folgender Zusammensetzung als Beispiel angeführt:

PbO . . .	34,15 %	MnO . . .	0,77 %
PbS . . .	1,43 „	CaO . . .	0,32 „
V_2O_5 . . .	11,49 „	ZnO . . .	0,62 „
Fe_2O_3 . .	14,64 „	CO_2 . . .	0,42 „
SiO_2 . . .	35,67 „	MoO_3 . . .	Spuren

Ag etwa 100 g pro Tonne.

Das Erz wird bis auf $^1/_8$ Zoll Korngröße zerkleinert und mit 2 Teilen Salpeterkuchen verschmolzen (Dauer ca. 2 Stunden). Der orangegelbe Schmelzkuchen wird pulverisiert, in Wasser aufgeschwämmt und durch Dampf erhitzt. In die in ständiger Bewegung befindliche Flüssigkeit werden Eisenplatten eingehängt, wodurch das Vanadin mehr oder minder vollständig bis zur vierwertigen Stufe reduziert wird (Dauer der Operation 3—4 Stunden). Beim Stehen scheidet sich dann ein weißer Niederschlag von Bleisulfat, Kieselsäure und unzersetzter Gangart ab, während die Flüssigkeit sich dunkelgrün bis blau färbt.

Ueber die Wirkung und den Zweck der Reduktion scheint sich der Erfinder nicht ganz klar zu sein. Nach seiner Ansicht soll das Eisen etwaiges Natriumvanadat reduzieren, wo doch eine stark schwefelsaure Lösung vorliegt. Ferner nimmt er an, daß sich in der

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 1183 (1901). C. **1902**, I, 346.

reduzierten Lösung $Na_2SO_4 . (VO)_2(SO_4)_3$, $VO . OH . SO_4$ und HVO_3 befinden, also alles Derivate des fünfwertigen Vanadins, während in der Tat einfach Reduktion von Pentoxydsulfat und dem durch Hydrolyse gebildeten Pentoxydhydrat zum Tetroxydsulfat eingetreten ist; gerade dieser Umstand ist es, der die quantitative Ausfällung des Vanadiums ermöglicht.

Die abgeheberte Flüssigkeit wird so lange mit 25 %iger Natronlauge versetzt, bis sich mit Wasserstoffsuperoxyd kein Vanadin mehr in Lösung nachweisen läßt. Der schwarze oder graue aus Vanadintetroxydhydrat und Eisenhydroxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert und durch längeres Auswaschen von Natronsalzen befreit. Nach dem Trocknen in eisernen Trögen zeigt er folgende Zusammensetzung:

V_2O_5	18 %
Fe_2O_3	77,5 „
SiO_2	1,4 „
Feuchtigkeit	3,1 „

Die Reduktion geschieht entweder im elektrischen Ofen oder nach dem Goldschmidt-Prozeß.

Bei ersterer Methode werden 8 Teile des Oxydgemisches mit 2 Teilen gepulverter Holzkohle im Flammenbogen zum Schmelzen erhitzt. Durch allmähliches Eintragen von 1 Teil Aluminium in Stücken wird die Reduktion vollendet. Man erhält einen Regulus von feinkörnigem weißen Bruch, der 15—17 % Vanadin, 70 % Eisen, 2 % Silizium, 12 % Kohlenstoff und Aluminium enthält.

Für die aluminothermische Reduktion verwendet man auf 15 Teile Oxydgemisch 4,5 Teile gekörntes Aluminium; die Reaktion wird mittels Zündpille eingeleitet. Es wird so ein zerbrechlicher Regulus von dem Aussehen metallischen Antimons erhalten; die Masse besteht aus 14,9 % Vanadin, 58,1 % Eisen, 26 % Aluminium und 1,3 % Silizium.

Das Verfahren ist zwar sehr einfach, aber auch recht roh. Voraussetzung ist, daß ein — wie im Beispiel angegeben — fast nur aus Vanadin, Blei, Eisen und Kieselsäure bestehendes Erz zur Verwendung kommt; die handelsüblichen Sorten von Vanadinit enthalten jedoch oft neben reichlich Mangan, Zink und Kalk auch Kupfer, Arsen- und Phosphorsäure, welch letztere besonders schädlich sind. So ist z. B. ein auf diese Weise erhaltenes Ferrovanadium mit 0,44 % P nach Nicolardot von dem Konsumenten zurückgewiesen worden. Ferner kann das nur 15—17 % V enthaltende Ferrovanadium keinen Vergleich mit der 25—50 % enthaltenden Handelsware aus-

halten, abgesehen davon, daß eine Erzeugung so niederprozentigen Produktes mittels Aluminium äußerst unökonomisch ist.

Verfahren von Gin[1]).

Auch Gin schmilzt den Vanadinit oder die bei der Entbleiung erhaltenen Schlacken mit Bisulfat, und zwar in Pfannen aus Schmiedeeisen oder Spezialgußeisen, wie sie bei der Salzsäuredarstellung gebraucht werden. Man trägt das feingepulverte Erz allmählich in das geschmolzene Bisulfat ein, was wegen der Zersetzung der Karbonate unter starker Wärmeentwicklung verläuft. Die Temperatur darf nicht zu hoch sein, damit sich das Bisulfat nicht zersetzt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse in Mulden aus siliziumhaltigem Eisen oder 15%igem Ferrosilizium ausgegossen. Die gelbe Schmelze zieht an der Luft Feuchtigkeit an, färbt sich grün und schließlich wieder hell; sie enthält Sulfate des vier- und fünfwertigen Vanadiums. Man bricht die Masse zwischen Eisenwalzen und extrahiert unter Lufteinblasen mit heißem Wasser; Kieselsäure, Blei- und Kalziumsulfat bleiben im Rückstand.

Aus der sauren Lösung kann das Vanadin durch Salmiak ausgeschieden werden (unrationell, vgl. Bemerkung zu dem Verfahren von Ohly), oder man leitet Schwefelwasserstoff ein, wodurch Kupfer, Silber und Arsen ausgefällt werden. Dann fügt man Ammoniak hinzu, filtriert Schwefeleisen und Tonerde ab und fällt das Vanadin als (Oxy-)Sulfid mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure.

Noch zweckmäßiger ist es, gleich sämtliche basischen Elemente durch Schwefelnatrium auszufällen, wobei Vanadin und Arsen als Sulfosalze in Lösung gehen. Das Vanadinoxysulfid wird dann (vor dem Arsensulfid) durch verdünnte Säure abgeschieden. Der bei der Reaktion entweichende Schwefelwasserstoff wird in Soda geleitet und dient zur Regenerierung des Schwefelnatriums.

Der Vorteil der Methode von Gin ist, daß ein phosphorfreies Endprodukt erhalten wird. Anderseits aber bleibt beim Ansäuern ein Teil des Vanadins in Lösung, der durch einen besonderen Prozeß gewonnen werden müßte. In der folgenden Kostenaufstellung rechnet Gin mit einer Ausbeute von 94%, die etwas hoch erscheint, wenn man das beim Ansäuern in der Lösung verbliebene Vanadin als Verlust einsetzt.

---

[1]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 393 ff. (1909).

Gin legt dem Verfahren ein Erz von folgender Zusammensetzung zugrunde:

V_2O_5 . . .	16,42 %	CaO . . .	2,24 %
PbO . . .	51,29 „	SiO_2 . . .	15,1 „
$PbCl_2$ . . .	8,34 „	Al_2O_3 . . .	0,2 „
CuO . . .	2,4 „	P_2O_5 . . .	0,14 „
ZnO . . .	0,81 „	Glühverlust .	3,16 „

Kostenaufstellung (benötigt pro Tonne V_2O_5):

6,5 t Erz von 16,42 % zu 9 pro unit. (3.80 $ pro Kilo V_2O_5)	950.40	
14 t $NaHSO_4$ (zu je 8.— $)	112.—	
6,1 t Na_2S (zu je 20.— $)	122.—	
2,1 t HCl von 20 Bé (zu je 12.— $)	25.20	
Diverses	10.40	1220.—
Kohlen zum Trocknen, Kalzinieren, Konzentrieren		24.—
Lohn		9.—
Unterhaltung der Oefen		8.—
Amortisation		15.—
Verpackung		4.—
Zinsen usw.		10.—
Generalunkosten usw.		24.—
		1314.— $

d. h. 5.52 Mk. pro Kilo V_2O_5.

Das Verfahren stellt sich wohl etwas teurer als der S. 471 besprochene alkalische Prozeß, da in der letzten Aufstellung offenbar nicht wie oben die Kosten für die Verschmelzung des Erzes auf Blei, Kupfer und vanadinhaltige Schlacke mit inbegriffen sind. — Bei dem zuletzt besprochenen Verfahren lassen sich 3,2 t Blei und 120 kg Kupfer als Nebenprodukt gewinnen.

Perret[1]) hat sich einige Jahre nach der Publikation des Verfahrens von Gin das Schmelzen mit Bisulfat patentieren lassen, das doch bereits von Wöhler angewandt worden ist. Er verfährt ebenso wie Gin, extrahiert den Schmelzkuchen mit heißem Wasser und scheidet das Vanadin mit Salmiak ab.

E. Chlorierende Verfahren.

Methode von Gin[2]).

Die Verflüchtigung des Vanadins als $VOCl_3$ aus seinen Erzen im Chlorstrom unter Zusatz eines Reduktionsmittels ist längst be-

[1]) F.P. 348 633 v. 7. XII. 1904. Ferner patentiert in England und Belgien.
[2]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 421 (1909).

kannt, eignet sich aber nicht zur technischen Gewinnung. Gins Vorschlag basiert auf der Umsetzung, die Eisenchlorid mit Vanadinpentoxyd eingeht: $V_2O_5 + 2FeCl_3 = 2VOCl_3 + Fe_2O_3$. Die Reaktion tritt bei 300° ein; der Siedepunkt des Oxychlorids liegt bei 126°.

Das Erz soll mit Eisensulfat und Kalzium- oder Magnesiumchlorid gemengt in einer Muffel mit eiserner Kondensationsvorrichtung erhitzt werden. Nachdem alles Vanadinoxychlorid überdestilliert ist, beginnen sich die grünlichen Dämpfe durch das Auftreten von Eisenchlorid rötlich zu färben, worauf die Operation unterbrochen wird. In der Vorlage findet sich eine gelbe, rauchende Flüssigkeit und Kristalle des Doppelchlorids von Eisen und Vanadin.

Das Oxychlorid wird mit $^1/_3$ seines Gewichts an Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Pentoxyd abfiltriert. Dann destilliert man die Hauptmenge der Salzsäure ab und fällt den Rest des Vanadins mit Kalkmilch. Die Kristalle des Doppelchlorids werden in Wasser gelöst; das Eisen wird durch überschüssige Soda ausgefällt, und das Vanadin schlägt man aus der entstandenen Natriumvanadatlötung mittels Kalkmilch nieder.

Der Prozeß soll sich sowohl auf Vanadinit wie auf Carnotit anwenden lassen. Im letzteren Falle entsteht ebenfalls flüchtiges $VOCl_3$, während $(UO_2)Cl_2$ hinterbleibt und dem Erz durch Wasser entzogen werden kann.

Gin macht keine Angaben darüber, ob der Prozeß so glatt verläuft, wie in der Vorschrift angegeben. Von einer Anwendung des Verfahrens in der Technik ist jedenfalls nichts bekannt geworden.

Im Anschluß hieran seien die Versuche von Jannasch und Harwood[1]) erwähnt, die das Vanadin aus dem Vanadinit in einem Strom von Tetrachlorkohlenstoff quantitativ verflüchtigt haben. Eine Uebertragung aber dieses bei Rotglut verlaufenden Prozesses ins Große dürfte wohl wegen der apparativen Schwierigkeiten als aussichtslos erscheinen. Das gleiche gilt wohl für die Verwendung von Phosgen und anderen gleichzeitig reduzierenden und chlorierenden Gasen.

Vorschlag von Roß[2]).

Roß hat Carnotit im Einschlußrohr mit Chlorschwefel S_2Cl_2 behandelt, wobei sich VCl_3 und UCl_6 bilden sollen. Beide werden dem Erz mit Wasser entzogen, wobei UCl_6 in UO_2Cl_2 übergeht.

---

[1]) J. pr. Ch. **80**, 127 (1909).

[2]) Bull. Col. school of mines nach Metallurgie **7**, 17 (1910).

Eine Trennung von Uran und Vanadin ist auf diese Weise nicht möglich. Da nach Roy D. Hall auch Eisen, Aluminium usw. auf diese Weise in Chloride verwandelt werden, ist die Methode wohl technisch wertlos.

F. Kurze Zusammenstellung der in der Technik angewandten Verfahren, nach der Art des Erzes angeordnet.

Es soll im folgenden versucht werden, aus der großen Zahl der oben beschriebenen Verfahren noch einmal in Kürze die aufzuführen, die technische Bedeutung erlangt haben. Es ist natürlich auch für den Fachmann schwer, festzustellen, wo es sich um solche Prozesse handelt oder wo alte, heute überholte Methoden oder gar nur Vorschläge und Laboratoriumsversuche beschrieben werden. Bei der in der chemischen Industrie üblichen Geheimhaltung aller Betriebsangelegenheiten sind Lücken und Irrtümer nicht ausgeschlossen.

a) Verfahren für Vanadinit.

Der Vanadinit kommt wohl fast nur in Europa zur Verarbeitung. Die Société minière Santa Marta in le Genest arbeitete früher nach dem Verfahren von Herrenschmidt (S. 469) und verwendet wohl heute den Prozeß in der von Perret modifizierten Form (S. 473). In England scheint der Aufschluß mit Bisulfat, ähnlich dem von Procter Smith (S. 480) angegebenen Verfahren Anwendung zu finden.

b) Verfahren für „vanadiferous sandstone" (Roscoelith).

Der einzige bisher für die Verarbeitung des Sandsteins in Betracht kommende Prozeß ist das Rösten mit Kochsalz, wie ihn die Primos Chemical Co. in Newmire in Kolorado in großem Maßstabe ausführt (S. 461).

c) Verfahren für Carnotit.

Die ersten, die sich mit der Verarbeitung von Carnotit befaßten, waren wohl Poulot und Vollequc, die 1902 die Anlage am Dolores River errichteten (S. 476). Später ist dann das Material (von der Dolores Refining Co.) nach Haynes und Engle (S. 457) und nach Fleck, Haldane und Lyman (S. 477) verarbeitet worden. Weitaus das brauchbarste Verfahren ist wohl heute das von Siegfried Fischer (S. 459), nach dem die Radium Co. of America zu arbeiten scheint.

Welche Prozesse die verschiedenen englischen, französischen und deutschen Firmen anwenden, ist nicht bekannt geworden.

d) Verfahren für Patronit.

Der Patronit scheint früher mit Kochsalz nach Handy (S. 467) geröstet worden zu sein. Die American Vanadium Co. extrahiert jetzt das abgeröstete Erz jedenfalls mit Schwefelsäure (Verfahren von Saklatwalla S. 479).

9. Darstellung von metallischem Vanadium.

A. Versuche zur Darstellung des reinen Metalls.

Das metallische Vanadium hat als solches praktisch bisher kein Interesse, da seine Eisen-, Kupfer- usw. Legierungen weit leichter darzustellen sind und niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Immerhin seien hier einige wissenschaftliche Versuche besprochen, die die Darstellung des reinen Metalls zur Aufgabe hatten; daß diese jedoch bis jetzt noch nicht vollständig gelöst ist, sei gleich zu Anfang bemerkt. Einige technische Verfahren, die zur Herstellung des Metalls wie auch zur Gewinnung seiner Legierungen dienen können, sind im zweiten Teil des Kapitels erwähnt.

Nachdem lange Zeit niedere Oxyde des Vanadins für das Metall selbst angesehen worden waren, gelang es Roscoe[1]) durch Reduktion der Chloride im Wasserstoffstrom das Element mit einem Reinheitsgrad von etwa 96 % darzustellen; die Verunreinigung besteht hauptsächlich aus Sauerstoff. Reduktion mit metallischem Natrium ergab keine besseren Resultate; Setterberg[2]) will zwar Metall von 99 % erhalten haben, doch scheint dies nach den Untersuchungen von Prandtl unwahrscheinlich. Das von Roscoe erhaltene Metall stellt ein glänzendes, grauweißes, unmagnetisches Pulver dar, dessen Dichte zu 5,5 bestimmt wurde.

Als Goldschmidt[3]) Ende der neunziger Jahre das Thermitverfahren entdeckte, dehnte er seine Reduktionsversuche auch auf das Vanadium aus. Es gelang ihm jedoch nur, das Pentoxyd bis zum Suboxyd V_2O zu reduzieren. Koppel und Kaufmann[4]) machten

[1]) Phil. Trans. R. S. London **159**, 679 (1869). Ann. Ch. Ph. Suppl. VII, 80, 1870.

[2]) Oefers. K. Vet.-Ak. Förh. 39, Nr. 10, 13 (1882).

[3]) Z. ang. Ch. **1898**, 821.

[4]) Z. anorg. Ch. **45**, 352 (1905).

die gleiche Beobachtung; auch bei Gegenwart von Kalziumkarbid, Kalziumfluorid oder Kohle wurde kein Metall erhalten.

Erheblich günstigere Resultate erzielten Weiß und Aichel[1]), die das Pentoxyd nach der Vorschrift von Muthmann mit sog. Mischmetall reduzierten, nämlich einem Gemenge von verschiedenen seltenen Metallen, Cer, Lanthan usw., das einen sehr hohen Verbrennungswert besitzt. Sie ließen die Reaktion in einem mit Magnesit ausgefütterten hessischen Tiegel vor sich gehen und erhielten einen Regulus von fast 93 %igem Metall (nach den Untersuchungen Prandtls). Das Vanadium von stahlgrauer Farbe erwies sich als sehr spröde und hart (Härtegrad über 7); es wird von Salzsäure und kalter Schwefelsäure nicht angegriffen, ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, geht aber beim Erhitzen in Oxyd über.

Vogel und Tammann[2]) wollen bis zu 99,07 %iges Metall erhalten haben, doch vermochten weder sie selbst noch andere Forscher bei späteren Versuchen ein gleich günstiges Ergebnis zu erzielen.

Prandtl und Bleyler[3]) versuchten, metallisches Kalzium zur Reduktion des Vanadinpentoxyds zu verwenden, doch erwies sich dies als unbrauchbar wegen der Schwerschmelzbarkeit des Kalziumoxyds. Besser gelangen die Versuche mit Kalzium-Aluminium oder auch mit Aluminium allein in einer mit Flußspatpulver ausgefütterten Blechbüchse. Sie erhielten hierbei einen Regulus mit einem Gehalt von 94,45 % Vanadin. Auch im Magnesittiegel wurde das gleiche Ergebnis erzielt, vorausgesetzt, daß dabei Flußspatpulver zugesetzt wurde.

Ruff und Martin[4]) sehen den Grund der häufigen Mißerfolge bei der Gewinnung des Metalls darin, daß dieses die Eigenschaft besitzt, mit seinen niederen Oxydationsstufen homogene Lösungen zu bilden. — Um der Gefahr der Verschlackung zu begegnen, gehen sie nicht vom Pentoxyd aus, sondern von dem keine sauren Eigenschaften aufweisenden Trioxyd. Durch Reduktion des V_2O_3 mit Aluminium und etwas Kohle im Magnesittiegel erzielten sie Metall von fast 95 %, durch Umschmelzen in ihrem Vakuum-Lichtbogenofen sogar solches von 98,85 % V und 1,15 % C, fast ebenso reines auch durch Reduktion von V_2O_3 mit Vanadinkarbid. Mit Zuckerkohle erzielten sie ebenfalls gute Resultate; sie ließen das Material erst im Vakuumwiderstandsofen sintern und schmolzen dann im Lichtbogenofen.

[1]) A. Ch. **337**, 370 (1904).
[2]) Z. anorg. Ch. **58**, 73 (1908); **64**, 225 (1909).
[3]) Z. anorg. Ch. **64**, 217 (1909). Ber. **43**, 2602 (1910).
[4]) Z. ang. Ch. **25**, 49 (1912).

Wurde hierbei etwas weniger Kohle als notwendig angewandt, so ließ sich ein Metall mit 97,64 % V und 2,4 % O erzielen. Durch Extrapolieren aus den Eigenschaften des sauerstoff- wie des kohlehaltigen Metalls wurde der Schmelzpunkt des reinen Vanadins zu 1715 ° ermittelt, die Dichte zu 5,688. Die Bildungswärme von V_2O_5 beträgt 250 500 cal.

Zerlegung der Vanadinverbindungen mittels des elektrischen Stromes ist auch öfters versucht worden. So will Cowper-Coles[1]) durch Elektrolyse einer salzsauren Lösung des Pentoxyds mit 1,88 Volt und 18—20 Amp. auf den Quadratfuß reines Metall an der Kathode erhalten haben. Nach Gin läßt sich nur ein Niederschlag von begrenzter Stärke erzielen, der zudem wahrscheinlich aus niederen Oxyden besteht.

Durch sog. Trockenelektrolyse stellte Werner v. Bolton[2]) metallisches Vanadium dar. Er reduzierte V_2O_5 mit Paraffin und setzte das erhaltene Stäbchen von Trioxyd im Vakuum der Einwirkung des elektrischen Stromes aus, wobei die Zerlegung in Metall und Sauerstoff eintrat.

B. Technische Darstellung von Vanadinmetall und hochprozentigen Vanadinlegierungen.

Bei der Gewinnung von Ferrovanadium ist die Haupterfordernis, ein möglichst kohlenstoffarmes Produkt zu erzielen, da die damit hergestellten Vanadinstähle meist nur sehr wenig Kohlenstoff enthalten dürfen.

Gänzlich kohlefrei ist das aluminothermisch gewonnene Produkt, und deshalb wird diesem Verfahren vor der billigeren Herstellung im elektrischen Ofen meist der Vorzug gegeben. Auch die größte Vanadinproduzentin, die American Vanadium Co. bedient sich dieses Prozesses, und zwar verschmilzt sie Vanadinsäure mit Hammerschlag, Aluminium und Eisenspänen in mit Magnesit ausgekleideten eisernen Gefäßen, wobei Ferrovanadiumblöcke von 75 Pfund Gewicht erzielt werden.

Die aluminothermische Herstellung der Ferrolegierung bietet bei weitem nicht die Schwierigkeiten, wie die Gewinnung des reinen Metalls. Immerhin gelingt es nicht, hierbei ein mehr als 30 % V enthaltendes Produkt zu erhalten; das von der Firma Goldschmidt in

[1]) Chem. News **79**, 147 (1899).
[2]) Z. Elektrochem. **11**, 45 (1905).

Essen in den Handel gebrachte Erzeugnis weist einen Vanadingehalt von 25 % auf.

Gin[1]) berechnet die Selbstkosten für 1 Kilo 25 %iger Legierung für 1909 auf 1.80 Dollars (= 7.60 Mk.), bei einem Einstandspreis von 1.92 Dollars (= 8.10 Mk.) für 1 Kilo V_2O_5 und 0.50 Dollars (= 2.10 Mk.) pro Kilo Aluminium; selbst unter Zugrundelegung des heutigen billigeren Aluminiumpreises durfte also bei dem niederen Marktpreis des Ferrovanadiums nur für den Selbsterzeuger von Vanadinsäure die aluminothermische Reduktion rentabel sein.

Hélouis[2]) will durch Zusatz von metallischem Natrium eine leichter schmelzbare Schlacke erzielen; nach Nicolardot[3]) bedarf es jedoch dieses kostspieligen Zusatzes nicht, da sich der gleiche Effekt mit etwas Soda erhalten läßt. Eine andere Modifikation stammt von Gin, der dem Aluminium Magnesium, Kalzium oder Ferrosilizium zugeben will. Praktische Bedeutung kommt den Vorschlägen jedoch nicht zu, da sich auch in diesem Fall keine Ferrolegierung erzielen läßt, die mehr als 30 % V enthält. Die Darstellung von Eisen mit Hilfe von Aluminium, wie sie bei der Gewinnung des Ferrovanadiums vor sich geht, ist natürlich ein höchst unwirtschaftlicher Prozeß, und es wäre zu erstreben, auf den Versuchen Prandtls und Ruffs fußend, eine Legierung mit höherem Vanadingehalt zu erschmelzen.

Das Reduktionsverfahren mit Kohle im elektrischen Ofen geht auf Moissan[4]) zurück, der auf diese Weise Vanadinkarbid und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln (Einleiten von Wasserstoff) auch metallisches Vanadin mit nur 4,4 % Kohlenstoff erhielt. Auch in diesem Fall gelingt die Darstellung der Ferrolegierung leichter als die des eisenfreien Metalls. Die Firma Société des procédés Paul Girod in Ugine stellt (und zwar im elektrischen Widerstandsofen) aus technischem Eisenvanadat oder aus dem Gemenge der Oxyde eine Legierung mit bis 52,8 % V und nur 1,04 % Kohlenstoff dar. Ebenso gelang es Gin, den Gehalt an Kohlenstoff im Vanadin selbst bis auf 1—2 % herabzudrücken, indem er eine Mischung von V_2O_3 und Kohlebriketts als Ausgangsmaterial benutzte, die Reaktionsmasse nicht mit den Kohleelektroden in Berührung kommen ließ und schließlich noch etwas V_2O_5 hinzufügte. — Die gleichen Resultate erzielte er,

[1]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 437 (1909).
[2]) F.P. 252 973.
[3]) Le Vanadium. Paris 1904.
[4]) Compt. rend. **116**, 1225 (1893); **122**, 1297 (1896).

indem er die Reduktionsarbeit zum größten Teil durch Kohle leisten ließ und den Rest des Sauerstoffs durch etwas Aluminium wegnahm.

Reinheit des vanadinhaltigen Ausgangsmaterials ist für die Elektroreduktion Vorbedingung; außer den Vanadinoxyden, Eisen- und Kupfervanadat können auch Erdalkalivanadate Verwendung finden. Gänzlich ungeeignet dagegen sind die verschiedenen Erze; entgegen den Angaben von Carpenter[1]) usw. würde natürlich der größte Teil des Vanadiums durch Verschlackung verloren gehen. — Das zu reduzierende Material muß von schädlichen Verunreinigungen frei sein, nämlich besonders von Phosphor, von Arsen und auch von größeren Mengen Alkalisalzen; Kieselsäure dagegen wird meist als unschädlich betrachtet, falls sie nicht allzu reichlich vorhanden ist.

Die Absicht, den Kohlegehalt des im Elektroofen erzeugten Vanadiums oder Ferrovanadiums herabzudrücken, liegt einer ganzen Anzahl weiterer Verfahren zugrunde. Von Gin stammt folgende Methode[2]): Zuerst stellt er aus Vanadintrioxyd (V_2O_5 würde sich zu leicht verflüchtigen) mit Kieselsäure und Kohle oder mit Karborundum Silikovanadium her von der Zusammensetzung: 71,16 % V, 5,4 % Fe, 22,16 % Si, 0,72 % C.

Nimmt man Ferrosilizium zur Reduktion[3]), so erhält man das Doppelsilizid von 54,04 % V. 33,52 % Fe, 19,4 % Si, 0,62 % C. Diese beiden Verbindungen, die auch unmittelbar als Entgasungsmittel in der Stahlindustrie Verwendung finden können, dienen zur Reduktion des Vanadinpentoxyds unter gleichzeitigem Zusatz von Kalk, der mit der Kieselsäure in die Schlacke geht. — Auch mit Vanadintetra- oder Oxyfluorid (auch Bleifluorid) will Gin das Silizid in Reaktion bringen, doch hat dieser Vorschlag bis jetzt noch keine praktische Anwendung gefunden.

Der gleiche Grundgedanke kehrt in den Patenten von Price[4]) und den zahlreichen Verfahren von Becket[5]) wieder. Diese Autoren wollen Vanadinoxyde oder Sulfide mit Silizium, Ferrosilizium, Karborundum, Kalziumkarbid, ferner mit Borsilizium, Borkalzium oder Borkarbid reduzieren. Auch bewerkstelligt Becket ähnlich wie Gin

[1]) V.St.P. 781808.

[2]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 429 ff. (1909).

[3]) V.St.P. 865609, 875208.

[4]) V.St.P. 854018, 855157, 858325, 858328, 858329, 858780, 866421, 866561, 866562, 876313, 891898. 892211, 892212, 893128, 898173, 930027, 930028.

[5]) D.R.P. 247993 v. 8. IV. 1911.

die Hauptreduktion mit Kohle und nimmt den Rest des Sauerstoffs mit Ferrosilizium weg. Den Kohlenstoffgehalt sucht er durch Anwendung von Eisenelektroden herabzudrücken, den Siliziumgehalt dadurch, daß dem siliziumreichen Ferrovanadium noch Vanadinpentoxyd zugesetzt wird. — Auch die Electric Furnace and Smelters ltd.[1]) will die Reduktion in zwei Etappen vornehmen, nämlich erst Kalziumkarbid anwenden und dann den Rest des Sauerstoffs mit dem teureren Ferrosilizium beseitigen.

Mangan, Ferromangan oder Silikoferromangan als Reduktionsmittel schlägt G. Boericke[2]) vor. Angeblich soll hierbei fast kein Mangan in das erhaltene Ferrovanadium übergehen. — Die Kostspieligkeit des Mangans läßt den Prozeß als wirtschaftlich unrentabel erscheinen. Das gleiche gilt wohl für das Verfahren von Huffard[1]), der mit Hilfe von Titan metallisches Vanadium erhalten will.

Außer den bisher besprochenen elektrothermischen Prozessen kommt auch die Schmelzflußelektrolyse für die Gewinnung von Vanadin und seinen Legierungen in Betracht. Die technisch brauchbaren Verfahren stammen auch hier wieder von Gin.

Der erste Prozeß[3]) arbeitet mit unlöslichen Elektroden. Das Bad besteht aus geschmolzenem Vanadinkalziumfluorid $2\,V_2Fl_4 . CaFl_2$, das durch gepulvertes V_2O_4 aufgefrischt wird. Die Anode besteht aus Kohle, die Kathode aus Eisen, Nickel oder Kupfer, je nach der Legierung, die man erhalten will. Ist die Darstellung des reinen Metalls beabsichtigt, so wird als Kathodenmaterial Blei verwandt, das nachher im elektrischen Ofen abdestilliert wird. Bei der Verwendung von Blei- oder Kupferkathoden wird der Schmelzpunkt des Bades durch Zusatz von etwas Kaliumfluorid herabgedrückt, da sonst Verflüchtigung der Metalle eintreten würde (Schmelzpunkt des Bades ca. 1100°). Die Spannung beträgt 10—11 Volt, die Stromdichte 1,2 Amp. pro Quadratzentimeter Anodenfläche und 2 Amp. pro Quadratzentimeter Kathodenfläche, der spezifische Widerstand 0,4 Ω.

Beim zweiten Verfahren[4]) wendet Gin lösliche, aus Vanadintrioxyd und Kohle hergestellte Anoden an. Die Herstellung erfolgt, indem die mit Teer plastisch gemachte Mischung von Trioxyd und Retortenkohle gesintert, gemahlen, gestampft und schließlich mittels

[1]) V.St.P. 958851, 993338, 994055.

[2]) V.St.P. 992422, 992423.

[3]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 439 (1909).

[4]) D.R.P. 153619 v. 5. IV. 1903. Ferner patentiert in Belgien, England, Frankreich, Norwegen, Oesterreich, Schweden, Ungarn und den Vereinigten Staaten.

einer Strangpresse zu Elektroden geformt wird; mehrere solcher Anoden werden zu einem Bündel vereinigt. Als Kathode dient ein Stahlblock. Das Bad besteht, je nachdem man Vanadium oder Ferrovanadium erhalten will, aus $V_2F_6 . 3CaF_2$ oder es enthält auch noch Eisenfluorid; letzteres muß von Zeit zu Zeit ergänzt werden, da kleine Mengen von Fluor an der Anode unter Bildung von Kohlenstofftetrafluorid verloren gehen. — Die Reaktion an der Anode verläuft folgendermaßen: $6F + V_2O_3 + 3C = 2VF_3 + 3CO$.

Die Erzeugung des Ferrovanadiums kann kontinuierlich erfolgen; nach jedem Abstich wird metallisches Eisen in kleinen Mengen hinzugefügt. Das reine Vanadium dagegen kann des hohen Schmelzpunktes wegen nicht abgestochen werden und muß in fester Form entfernt werden.

Die für den Prozeß günstigste Stromdichte ist 1 Amp. pro Quadratzentimeter Anodenfläche und 6 Amp. pro Quadratzentimeter Kathodenfläche, die Spannung beträgt 10—15 Volt.

Ein dritter elektrolytischer Prozeß zerlegt das durch Umsetzung von Vanadineisenfluorid mit Alkali- oder Erdalkalisulfid gebildete Sulfid der beiden Metalle[1]). Das Gemisch von $VF_3 . FeF_2$ und CaS besitzt einen Schmelzpunkt von 1000—1200°, oberhalb dessen die Umsetzung in VS . FeS und CaF_2 eintritt. Die Elektrolyse geht bei einer Temperatur von etwa 1700° vor sich, und zwar in einem mit Magnesia ausgekleideten eisernen Tiegel. Der Boden ist von Graphitblöcken gebildet; darauf liegt eine dichte Schicht von gekörntem Ferrovanadium, die als Kathode dient. Die Anode besteht aus einem Bündel von Graphitstäben.

Die Spannung beträgt 10—12 Volt, die Stromdichte an der Anode 2 Amp. pro Quadratzentimeter.

Bei der Operation werden die Sulfide in Ferrovanadium und Schwefel zerlegt, der gasförmig entweicht und in Schwefelsäure verwandelt werden kann.

Die übrigen Vanadinlegierungen stellt Gin[2]) analog dem Ferrovanadium her; entweder wie oben ausgeführt elektrolytisch oder auf elektrothermischem Wege. Er gewinnt wie beim Eisen erst das Doppelkarbid und verschmilzt dieses dann mit dem betreffenden Metalloxyd, oder er stellt zuerst das Doppelsilizid dar und schmilzt dieses mit Vanadinpentoxyd unter Zusatz von Kalk. Gin hat auf diese

[1]) Escard, Les métaux spéciaux S. 556.

[2]) Trans. Am. Elektrochem. Soc. **16**, 432 f. (1909).

Weise Nickelvanadium und Eisennickelvanadium erhalten, nach letzterem Prozeß auch Eisenchromvanadium, Eisenwolframvanadium und Kuprovanadium.

Wichtigste neuere Literatur über Vanadium.

A. Spezialwerke oder größere Kapitel allgemeinerer Werke.

Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. III, 3 (1907).
Ephraim. Das Vanadin und seine Verbindungen. Diese Sammlung, Jahrg. 1904.
Escard, Les métaux spéciaux. Dunot & Pinat, Paris 1909.
Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. III, 2 (1908).
Guillet, Les alliages métalliques. Dunot & Pinat, Paris 1906.
Mars, Die Spezialstähle. F. Enke, Stuttgart 1912.
Mennicke, Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadins und Wolframs. Krayn, Berlin 1913.
Muspratt, Theoretische, analytische und praktische Chemie in ihren Anwendungen auf Künste und Gewerbe Bd. VIII (1905).
Nicolardot, Le vanadium. Gauthier, Villars & Mason, Paris 1904.
Prandtl, Die Literatur des Vanadins 1804—1905. Voß, Hamburg und Leipzig 1906.
Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente Bd. II, (1913).

B. Größere Aufsätze in Zeitschriften.

Bleeker, Notes on the chemistry and metallurgy of vanadium. Met. a. Chem. Engin. VIII, 666 (1911); IX, 209, 499 (1912).
Brady, Vanadium, its properties and metallurgy. Mines a. Minerals **32**, 106 (1911).
Curran, Vanadium, its ores and uses. Eng. Min. Jr. I, 1093 (1912).
Fleck, Colorados rare metal industry. Mines a. Minerals **30**, 63 (1909).
Gin, The electrometallurgy of the rare metals. Transact. Am. Electrochem. Soc. XVI, 393 (1909).
Manz, Die Vanadinerze und ihre Aufarbeitung. Metall und Erz X (1), 379 (1913).
Neumann, Ueber das Vanadin und seine Verwendung im Eisenhüttenwesen. Stahl und Eisen **31**, 1731 (1911).
J. Kent Smith, The present source and uses of vanadium. Transact. Am. Inst. Min. Eng. **38**, 698 (1907).
Kent Smith und Turner, Vanadium in metallurgy. Iron a. Coal Trades Rev. **81**, II, 389 ff. (1910).

Namenregister.

Alderley Edge Copper Co. 441.
American Chemical Co. 443.
American Vanadium Co. 420, 435, 438, 442, 443, 479, 486, 488.
Armstrong 439.
Arnold 418, 435, 436.
Auchinachie 478.
Auergesellschaft 433.

Baxérès 442.
Beauvallet 453.
Becket 490.
Bergius 433.
Bergmann, Elektr.-Ges. 433.
Berzelius 417, 432, 449.
Bleeker 457, 463 f.
Bleyler 487.
Blum 451.
Boericke 491.
Böttcher 432, 447.
v. Bolton 433, 488.
Borchers 462.
Bouffort 456.

Carpenter 490.
Chilesotti 422.
Choubley 418, 435, 436.
Clark 429.
Classen 448.
Collet-Descostils 417.
Cowper-Coles 432, 487.
Creusot-Werke 441, 451.
Curran 421.
Czudnowicz 446, 475.

Deutsche Solvay-Werke 433.
Dolores Refining Co. 442, 457, 485.

Electric Furnace and Smelters ltd. 491.
Ephraim 422.

Finn 431.
Fischer 459 f., 465, 478, 485.
Fleck, Haldane und Lyman 477, 485.
Forchhammer 453.
Fritzsche 448.

General Vanadium Co. 443.
Giesecke 452.
Gin 418, 420, 421, 432, 434, 443, 445, 469, 471 f., 474, 482, 483, 484, 489, 490, 491 f.
Goldschmidt 438, 442, 481, 486, 488.
Guillet 418, 435, 436, 437.

de Haën 433.
Hall 485.
Handy 467 f., 486.
v. Hauer 451.
Haynes und Engle 457, 485.
Hélouis 418, 433, 434, 435, 455, 489.
Herrenschmidt 469 f., 471, 474, 485.
Hillebrand 419, 421.
Höchster Farbwerke 433.
Holverscheit 427, 428.
l'Hôte 445.
Huffard 490.

Jannasch und Harwood 484.
Johnston 445.

Karr 440.
Kersten 449.
Koppel und Kaufmann 486.
Kučel 433.

Lake 435.
Laran 434.
Ledoux & Co. 430.
Lightfoot 432.
Lindemann 426, 429, 447.
de Lucio 456.

Mac Knight 463.
Magnesium Metall Co. 441.
Manasse 428, 430, 431.
Manz 434.
Mars 435, 436, 437, 439.
Mennicke 426.

Moissan 418, 425, 479, 489.
Moldenke 435, 448.
Mourlot 419.
Muthmann 486.

Neumann 434.
New Vanadium Alloys Co. 442.
Nicolardot 435, 481, 489.
Norblad 449.
Norris 440.

v. Oefele und Bullinger 434.
Ohly 477, 482.

Patera 441, 451.
Patron 419.
Perret 471 f., 479, 483, 485.
Petersen 450.
Pope 448.
Poulot und Volleque 442, 476, 485.
Prandtl 422, 424, 479, 486, 487, 489.
Price 490.
Primos Chemical Co. 442, 461, 485.
Pütz 435, 437.

Radium Co. of America 443, 485.
Rammelsberg 417.
Riley 448.
del Rio 417.
Roscoe 417, 427, 441, 445, 454, 486.
Rose 427.
Roß 484.
Rübel 440.
Ruff und Martin 487, 489.

Safařik 452.
Saklatwalla 475, 479, 486.
Sankey und Smith 439.
St. Claire Deville 432, 453.
Schabus 417.
Sefström 417, 449.
Seger 454.
Setterberg 486.
Shimer 436.
Siemens & Halske 433.
Smith, Kent und Turner 419, 435.
Smith, Procter 480, 485.
Société anonyme Conidelon 433.
Société anonyme des mines de Yauli 432, 433, 441, 456.
Société des procédés Paul Girod 439, 442, 489.
Société Jaboulay 476.
Société minière Santa Marta 442, 485.
Standard Chemical Co. 443.

Tailor und White 439.
Thompson, L. 435.
Thomson-Houston Co. 434.
Thuaud 435.

Universal Vanadium Co. 443.

Vanadium Alloys Co. 442, 461.
Vanadium Sales Co. 443.
Vogel und Tammann 487.

Weiß und Aichel 487.
Western Refining Co. 476.
Williams und Robinson 442.
Witz und Osmond 451.
Wöhler 417, 444, 445, 446, 449, 471, 483.